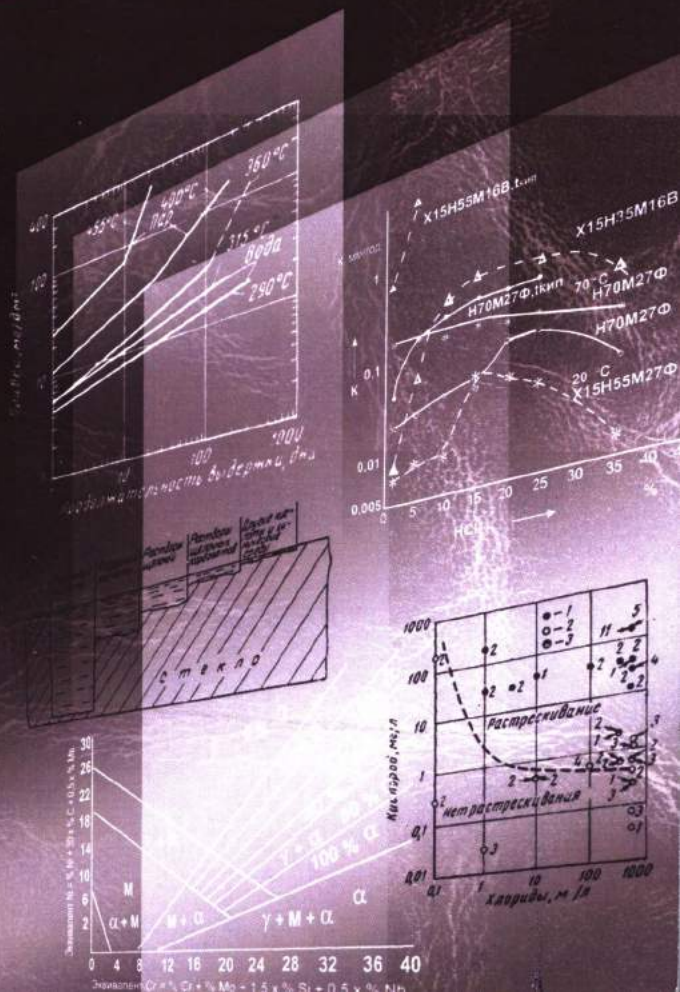


БИБЛИОТЕКА
НЕФТЕГАЗОВОГО
ДЕЛА



Д.Е. БУГАЙ, О.Р. ЛАТЫПОВ,
С.Е. ЧЕРЕПАШКИН

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Д.Е. Бугай, О.Р. Латыпов, С.Е. Черепашкин

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебник

Уфа
Нефтегазовое дело
2012

УДК 620.19(07)

ББК 34.66я7

Б90

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебника

Рецензенты:

Заведующий кафедрой «Детали машин и прикладная механика»
Оренбургского государственного университета
д-р техн. наук профессор В.М. Кушнаренок
Кафедра «Материаловедение и физика металлов» Уфимского
государственного авиационного технического университета
(канд. физ.-мат. наук доцент В.И. Сергеев)

Бугай Д.Е., Латыпов О.Р., Черепашкин С.Е.

Б90 Коррозионно-стойкие материалы: учебник. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2012. – 197 с.

ISBN 978-5-98755-132-6

Учебник предназначен для ознакомления студентов технических специальностей с классификацией основных коррозионно-стойких материалов, изучения их структуры и физико-механических свойств, а также способов повышения коррозионной стойкости путем изменения химического состава, термической обработки, химико-термической обработки и других внешних воздействий. Подробно рассматриваются области применения коррозионно-стойких материалов в промышленности, новые перспективные материалы и возможные пути их использования.

УДК 620.19(07)

ББК 34.66я7

ISBN 978-5-98755-132-6

© Уфимский государственный
нефтяной технический университет, 2012
© Бугай Д.Е., Латыпов О.Р.,
Черепашкин С.Е., 2012
© Нефтегазовое дело, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ	9
1.1 Классификация и особенности коррозионностойких сталей и сплавов	9
1.2 Маркировка легированных сталей	12
1.3 Хромистые нержавеющие стали.....	14
1.3.1 Влияние основных легирующих элементов на свойства хромистых нержавеющих сталей	16
1.4 Нержавеющие стали аустенитного класса. Структура, свойства и термическая обработка и область применения	24
1.5 Cr-Mn и Cr-Mn-Ni стали аустенитного класса.....	30
1.6 Стали ферритно-перлитного, мартенситно-ферритного и переходного классов. Структура, свойства, термическая обработка и область применения	38
1.6.1 Мартенсито-ферритные и мартенситные стали (12-14 % Cr)	38
1.6.2 Полуферритные и ферритные стали (17 % Cr)	41
1.6.3 Мартенсито-ферритные и мартенситные хромоникелевые стали 1X17H2, 2X17H2, 17X15H3M и 15X16H2M	45
1.7 Коррозионностойкие стали других классов. Структура, свойства, термическая обработка и область применения	47
1.7.1 Высокохромистые стали ферритного класса (на примере сталей X25T и X28).....	47
1.7.2 Хромоникелевые коррозионностойкие стали	52
1.8 Коррозионностойкие стали специального назначения	56
1.8.1 Коррозионностойкие стали повышенной прочности. Структура, свойства, термическая обработка и область применения	56
1.8.2 Коррозионностойкие стали для высоко агрессивных сред. Структура, свойства, термическая обработка и область применения	64

1.8.3 Литейные коррозионностойкие стали. Структура, свойства, термическая обработка и область применения.	69
1.8.4 Двухслойные коррозионностойкие стали и сплавы	71
1.9 Коррозионностойкие сплавы и чугуны.....	74
1.9.1 Коррозионностойкие сплавы. Структура, свойства, термическая обработка и область применения.....	74
1.9.1.1 Железоникелевые сплавы.....	74
1.9.1.2 Железоалюминиевые сплавы	75
1.9.1.3 Сплавы «кремний—железо» и «кремний—никель»	76
1.9.2 Коррозионная стойкость чугунов.....	78
1.10 Основные методы выплавки коррозионностойких сталей, сплавов и чугунов	85
ГЛАВА 2. ВИДЫ КОРРОЗИИ, КОТОРЫМ ПОДВЕРЖЕНЫ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ.....	89
2.1 Питтинговая и щелевая коррозия.....	89
2.2 Коррозионное растрескивание под напряжением, водородное растрескивание	93
2.3 Коррозия в контакте с другими металлами	100
2.4 Межкристаллитная коррозия	102
ГЛАВА 3. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ	109
3.1 Свинец	109
3.2 Алюминий и его сплавы	111
3.3 Медь и ее сплавы.....	115
3.4 Коррозионная стойкость Ti и его сплавов.....	121
3.5 Магний.....	125
3.6 Коррозионная стойкость Ni и его сплавов	128
3.7 Цирконий.....	129
3.8 Тантал.....	132

ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	135
4.1 Классификация коррозионностойких неметаллических материалов.....	135
4.2 Коррозионностойкие неметаллические покрытия.....	135
4.3 Керамические материалы	139
4.4 Стекло.....	141
4.5 Кислотоупорная стеклоэмаль	144
4.6 Ситаллы	145
4.7 Графит	147
4.8 Полиметилметакрилат (органическое стекло).....	148
4.9 Полимерные материалы	149
4.10 Термопластичные пластмассы.....	155
4.10.1 Полиэтилен	155
4.10.2 Полипропилен.....	158
4.10.3 Поливинилхлорид (ПВХ).....	162
4.10.4 Пентапласт	165
4.10.5 Винипласт	166
4.10.6 Полистирол	168
4.10.7 Фторопласты.....	170
4.11 Пластики, применяемые для покрытий	171
4.11.1 Методы нанесения полимерных покрытий	175
4.12 Кислотощелочестойкие и маслбензолостойкие резины. Эбониты.....	179
4.13 Лакокрасочные материалы. Антикоррозионные герметики и шпаклевки на основе эпоксидной, фенолформальдегидной смол, тионола и напритового каучука.	182
4.13.1 Требования к антикоррозионным краскам.....	184
4.13.2 Подготовка поверхности металла.....	186
4.13.3 Нанесение лакокрасочных покрытий.....	190
4.13.4 Травящая грунтовка	190
4.13.5 Окрашивание алюминия и цинка	191

4.13.6 Нитевидная коррозия.....	192
4.13.7 Облицовка пластмассами	194
Рекомендуемая литература	196
Приложение 1	197

ВВЕДЕНИЕ

При подготовке специалистов по защите оборудования и сооружений от коррозии важнейшей составляющей ядра знаний являются сведения о конструкционных материалах, обладающих повышенной коррозионной стойкостью в средах различной агрессивности. Владение этими сведениями позволяет выпускникам специализации осуществлять грамотный, с научной точки зрения, подбор материалов для создания ответственных металлоконструкций или использовать детали и узлы оборудования, выполненные из материалов повышенной коррозионной стойкости.

Целью данной дисциплины является ознакомление слушателей и студентов с классификацией основных коррозионностойких материалов, изучение их структуры и физико-механических свойств, а также способов повышения коррозионной стойкости путем изменения химического состава, термической обработки, химико-термической обработки и других внешних воздействий. Подробно рассматриваются области применения коррозионностойких материалов в промышленности, новые перспективные материалы и возможные пути их использования.

Задачами этой дисциплины являются овладение слушателями и студентами навыками подбора коррозионностойких материалов для изготовления металлических конструкций целевого назначения, обучение основным способам, методам и средствам контроля физико-механических и антикоррозионных свойств материалов, а также технологиям их изменения.

При изучении дисциплины обеспечивается фундаментальная подготовка слушателей в области материаловедения и защиты от коррозии, происходит знакомство со стержневыми проблемами производства и обустройства оборудования в коррозионностойком исполнении, базовыми положениями материаловедения и теории химического сопротивления материалов, навыками и понятиями противокоррозионных методов защиты металлов, обязательными для прочного усвоения последующих дисциплин и практического использования полученных знаний в решении задач борьбы с коррозией металличе-

ского оборудования.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют современные учебники и учебные пособия по данной дисциплине, а литература монографического характера, которая посвящена коррозионностойким сталям и сплавам, издавалась давно и весьма малыми тиражами. Методология изложения материала в монографиях не соответствует требованиям, предъявляемым к учебникам и учебным пособиям, а значительная часть приводимых сведений морально устарела.

Настоящий учебник подготовлен с целью восполнения существующего пробела в учебной литературе о коррозионностойких материалах.

ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

1.1 Классификация и особенности коррозионностойких сталей и сплавов

К коррозионностойким относят стали и сплавы, содержащие $> 12\%$ Cr, а также дополнительно легированные Ni, Mo, Cu, Si, Ti, Nb, N и некоторыми другими элементами. Их содержание зависит от агрессивности коррозионной среды и требований, предъявляемых к физико-механическим свойствам сталей и сплавов.

Коррозионностойкие стали и сплавы применяют для изготовления технологического оборудования, работающего в условиях воздействия на металл различных, как правило, высоко агрессивных коррозионных сред (неорганические и органические кислоты, их смеси, растворы щелочей и солей, морская и минерализованные пластовые воды, влажная атмосфера и т.д.) и механических нагрузок (статических, динамических, циклических или комбинированных).

Многие коррозионностойкие стали и сплавы имеют также и другие важные для практического использования свойства. Например, стали, содержащие $> 12\%$ Cr, а также Si и Al, обладают повышенной жаропрочностью (в основном стали и сплавы аустенитного класса). Ударная вязкость аустенитных сталей незначительно уменьшается вплоть до низких температур, поэтому их широко используют в криогенной технике. Стали этого класса являются парамагнитными, вследствие чего применяются в качестве коррозионно-стойких немагнитных материалов.

Хром – основной легирующий элемент для большинства коррозионно-стойких сталей. Его минимальное содержание, при котором сталь еще является коррозионно-стойкой в слабоагрессивных растворах и влажной атмосфере, составляет 12% .

Никель обеспечивает сталям и сплавам высокую стойкость в слабо окисляющих и неокисляющих растворах. В сочетании с хромом он способст-

вует образованию в стали гомогенной структуры аустенита, что повышает ее коррозионную стойкость. При этом также возрастают пластичность и вязкость стали. Если использовать никель в качестве матрицы сплава вместо железа, то можно путем легирования его некоторыми элементами (например Cr и Mo) создать сплавы, коррозионностойкие в сильноагрессивных средах (серная и соляная кислоты), в которых высоколегированные стали на основе железа склонны к коррозии.

Кроме хрома и никеля, коррозионностойкие стали и сплавы дополнительно легируют ферритообразующими (Si, Al, Mo, W, V, Ti, Nb) и аустенитообразующими (N, Mn, Cu, Co) элементами. Их вводят в различных количествах и сочетаниях, которые зависят от требований, предъявляемых к коррозионной стойкости, механическим и технологическим свойствам материалов. По структурному признаку, то есть в зависимости от структуры материалов и особенностей ее изменения при проведении термообработки, коррозионностойкие стали и сплавы подразделяют на следующие классы:

1) *мартенситные нержавеющие стали*, имеющие повышенное содержание углерода. Они подвержены полному фазовому $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращению, и при охлаждении на воздухе с температур несколько выше A_{c3} в них образуется мартенсит;

2) *полуферритные нержавеющие хромистые стали*, имеющие пониженное содержание углерода и повышенное содержание хрома или добавки ферритообразующих элементов. Они подвержены частичному фазовому $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращению, и при охлаждении на воздухе в этих сталях вместо двухфазной структуры аустенита и феррита образуется мартенсито-ферритная структура;

3) *ферритные нержавеющие стали*, имеющие повышенное содержание хрома или добавки ферритообразующих элементов. Они не подвержены фазовому превращению $\alpha \leftrightarrow \gamma$. К этому же классу относятся *стареющие ферритные нержавеющие стали*, в которых при определенных режимах термообработки из феррита выделяется σ - фаза;

4) **феррито-аустенитные стали**, имеющие из-за наличия в них аустенитообразующих элементов устойчивую структуру аустенита, который не подвержен превращению в мартенсит при охлаждении. Матрица сталей данного класса - феррит. Особенностью этих сталей является увеличение в них количества феррита и уменьшение количества аустенита при нагреве. При охлаждении с высоких температур соотношение фаз изменяется в обратной пропорции;

5) **аустенито-ферритные стали**, которые аналогичны сталям четвертого класса, но преобладающей фазой в них при любых условиях является аустенит. К ним относятся Cr-Ni, Cr-Mn и Cr-Mn-Ni нержавеющие стали, как содержащие, так и не содержащие ферритообразующие элементы;

6) **аустенитные стали**, в которых из-за наличия определенного количества аустенитообразующих элементов формируется устойчивая структура аустенита. Если они содержат более 0,02 % C, то после отпуска имеют аустенито-карбидную структуру со стабилизированными карбидами Ti или Nb и нестабилизированными карбидами Cr;

7) **стали переходного класса**, которые представляют собой аустенитные или аустенито-ферритные стали со структурой неустойчивого аустенита. Они склонны к упрочнению при проведении определенной термообработки или в ходе обработки холодом после закалки вследствие образования аустенито-мартенситной структуры;

8) **аустенитные стареющие стали**, к которым относятся хромоникелевые и хромомарганцевоникелевые стали, содержащие Nb или V и N. Они отличаются значительной коррозионной стойкостью и имеют высокую прочность;

9) **аустенитные сплавы** на основе Ni, Ni и Cr, Ni и Mo, а также сочетаний никеля с некоторыми другими элементами. В этих сплавах железо либо отсутствует, либо имеется в малых количествах. Сплавы этого класса могут быть нестареющими или стареющими, в которых происходит выделение интерметаллидов или образование упорядоченных структур.

Отличительной особенностью коррозионностойких сталей и сплавов, которые всегда содержат углерод и 0,01-0,03 % азота (в случае, если он не введен специально), является наличие в структуре карбидов и нитридов. При проведении термообработки, горячей пластической деформации или сварки они могут выделяться или растворяться в твердом растворе.

1.2 Маркировка легированных сталей

В легированных сталях содержатся специально вводимые в различных количествах легирующие элементы. Марка легированной стали состоит из сочетания букв и цифр, обозначающих её химический состав. Принято обозначать: хром – Х, никель – Н, марганец – Г, кремний – С, молибден – М, титан – Т, ванадий – Ф, алюминий – Ю, медь – Д, ниобий – Б, бор – Р, кобальт – К, редкоземельные металлы – Ч, фосфор – П, азот – А (если буква находится в середине маркировки) (таблица 1).

Цифра, стоящая после буквы, указывает примерное содержание легирующего элемента в процентах. Если цифра отсутствует, то легирующего элемента меньше или около 1 %. Нестандартные стали обозначают самым различным способом: буквой И – исследовательские, П – пробные. Высоколегированные стали сложного состава иногда обозначают упрощенно: по порядковому номеру разработки и освоения стали на металлургическом заводе. Перед номером ставят индексы ЭИ (Э – завод «Электросталь», И – исследовательская) или ЭП (П – пробная). Например, стали ЭИ481 или 37Х12Н8Г8МФБ; стали ЭП388 или 40Х15Н7ГФ2МС.

В *конструкционных легированных сталях* две цифры в начале марки показывают содержание углерода в *сотых* долях процента. Например, сталь 20ХН3А в среднем содержит 0,2 % С, 1% Cr, 3 % Ni. Буква А в конце марки означает, что сталь высококачественна (меньше серы и фосфора). Особо высококачественные стали имеют в конце марки букву Ш (например, 30ХГС-Ш).

Таблица 1 – Условные обозначения основных элементов в марках металлов и сплавов

Элемент	Символ	Принятое обозначение элементов в марках металлов и сплавов	
		черных	цветных
Азот	N	А	-
Алюминий	Al	Ю	А
Барий	Ba	-	Бр
Бериллий	Be	Л	Б
Бор	B	Р	-
Ванадий	V	Ф	Вам
Висмут	Bi	Ви	Ви
Вольфрам	W	В	-
Гадолиний	Gg	Гм	Гм
Галлий	Ga	Гл	Гл
Гафний	Hf	-	Гф
Германий	Ge	-	Г
Гольмий	Ho	-	ГОМ
Диспрозий	Dy	-	ДИМ
Европий	Eu	-	Ев
Железо	Fe	-	Ж
Золото	Au	-	Зл
Индий	In	-	Ин
Иридий	Ir	и	И
Иттербий	Yb	-	ИТМ
Иттрий	Y	-	ИМ
Кадмий	Cd	Кд	Кд
Кобальт	Co	К	К
Кремний	Si	С	Кр (К)
Лантан	La	-	Ла
Литий	Li	-	Лэ
Лютеций	Lu	-	Люм
Магний	Mg	Ш	Мг
Марганец	Mn	Г	Мц (Мр)
Медь	Cu	Д	М
Молибден	Mo	М	-
Неодим	Nd	-	Нм
Никель	Ni	Н	Н
Ниобий	Nb	Б	Нп
Олово	Sn	-	О
Осмий	Os	-	Ос
Палладий	Pd	-	Пд
Платина	Pt	-	Рл
Празеодим	Pr	-	Пр
Рений	Re	-	Ре
Родий	Rh	-	Рд
Ртуть	Hg	-	Р
Рутений	Ru	-	Ру
Самарий	Sm	-	Сам
Свинец	Pb	-	С
Селен	Se	Е	СТ
Серебро	Ag	-	Ср
Скандий	Sc	-	Скм
Сурьма	Sb	-	Су
Таллий	Tl	-	Тл
Тантал	Ta	-	ТТ
Теллур	Te	-	Т
Тербий	Tb	-	Том
Титан	Ti	Т	ТПД
Тулий	Tm	-	ТУМ
Углерод	C	У	-
Фосфор	P	П	Ф
Хром	Cr	Х	Х (Хр)
Церий	Ce	-	Се
Цинк	Zn	-	Ц
Цирконий	Zr	Ц	ЦЭВ
Эрбий	Er	-	ЭРМ

В инструментальных сталях одна цифра в начале марки указывает на содержание углерода в десятых долях процента. При содержании в них

1 % С или более начальную цифру опускают. Например, в стали ХВ4 содержится более 1 % С, 1 % Cr, 4 % W.

Допускается не указывать в марках сложнолегированных сталей ряд цифр. Например, для удобочитаемости сталь 38Х2МЮА обозначаются как 38ХМЮА.

Некоторые группы сталей содержат дополнительные обозначения: марки шарикоподшипниковых сталей начинаются с буквы Ш, быстрорежущих – с буквы Р, электротехнических – с буквы Э, магнитотвердых – с буквы Е, автоматных – с буквы А.

1.3 Хромистые нержавеющие стали

У сталей этой группы при изменении содержания хрома изменяется температура критических точек A_3 и A_4 , и при достижении 13 % Cr область γ - фазы замыкается (рисунок 1). При более низком содержании Cr ферритообразующие элементы способствуют замыканию γ - области, а аустенитообразующие - расширяют ее.

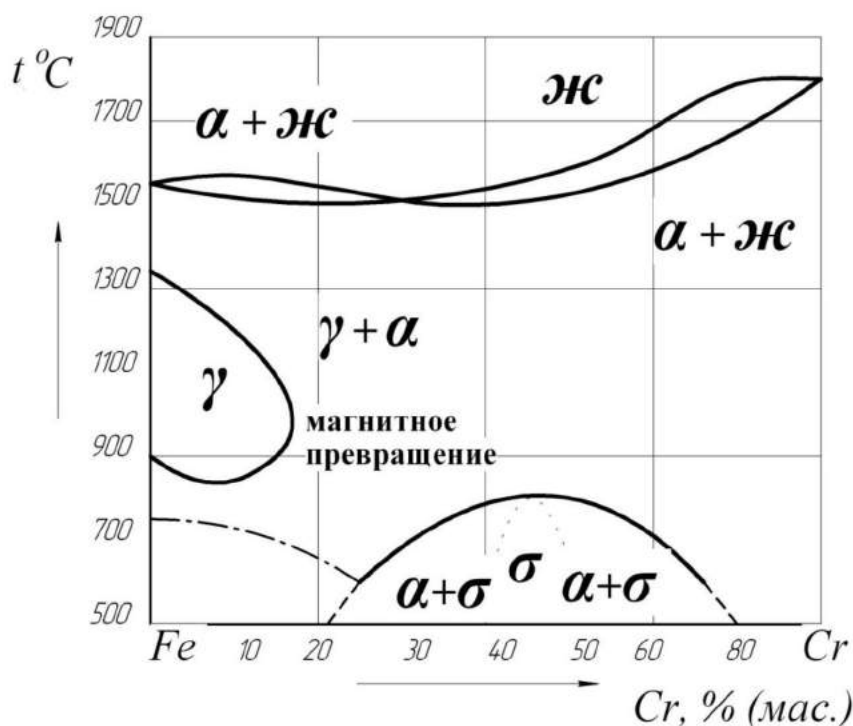


Рисунок 1 - Диаграмма состояния сплавов системы Fe – Cr – С

Углерод в хромистых нержавеющих сталях расширяет γ - область и образует карбиды хрома при проведении отпуска после заковки (или при медленном охлаждении из аустенитной области). Следствием этого является снижение концентрации хрома в твердом растворе.

Содержание хрома существенно влияет на физико-химические свойства сталей данной группы (рисунок 2).

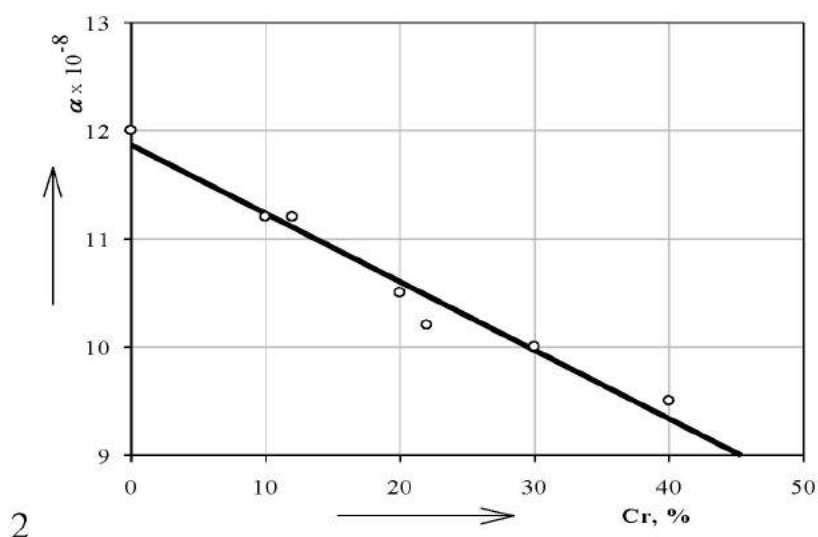
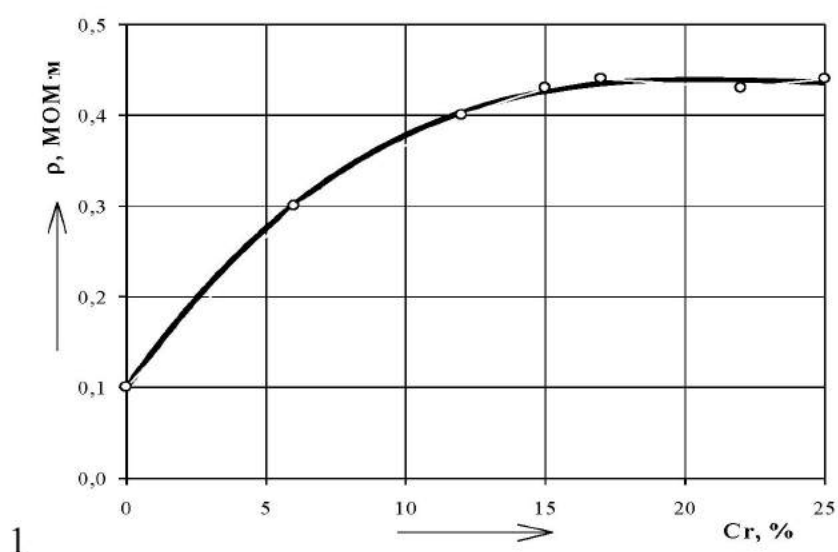


Рисунок 2 – Изменение физических свойств сплавов системы Fe - Cr - C в зависимости от содержания Cr:

1 – удельное электросопротивление (ρ) при 0,02-0,05 % C;

2 – коэффициент линейного расширения (α) при менее 0,1 % C в интервале 0...200 °C.

При определенном содержании в хромистых нержавеющих сталях углерода, хрома и ферритообразующих элементов в них либо происходит полное или частичное $\alpha \leftrightarrow \gamma$ – превращение, либо оно вообще не происходит. В зависимости от этого стали относятся к мартенситному, мартенсито-ферритному или ферритному классам.

Содержание углерода существенно влияет на коррозионную стойкость и механические свойства хромистых нержавеющих сталей.

1.3.1 Влияние основных легирующих элементов на свойства хромистых нержавеющих сталей

Среди сталей этой группы широкое применение находят стали мартенситного класса, содержащие 11-13 % хрома, которые дополнительно легируют Ni, Mo, V, W, Nb. Они имеют лучшие механические свойства при повышенных температурах и коррозионную стойкость, чем стали типа X13, не подвергаемые дополнительному легированию. Стали этой группы также обладают высокими значениями ударной вязкости.

Пассивностью называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости металлов, сталей и сплавов в агрессивных средах, возникающее в результате торможения анодной реакции ионизации в определенной области электродных потенциалов.

Металл в пассивном состоянии практически не подвержен коррозии, хотя электродный потенциал его поверхности на сотни милливольт смещен в сторону положительных значений от потенциала коррозии. Это означает, что не выполняется уравнение анодной поляризационной кривой

$$i_a = k_a \exp\left(\frac{\beta n F \Delta E}{RT}\right),$$

где i_a - плотность тока анодной реакции, mA/cm^2 ; k_a - константа скорости анодного перехода; β - коэффициент переноса, отражающий влияние электродного потенциала поверхности металла на анодную реакцию; n - число электронов, высвобождающихся в результате протекания анодной реакции ионизации металла; F - число Фарадея, Кл; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура, К; ΔE - сдвиг электродного потенциала поверхности от равновесного значения, мВ.

В соответствии с этим уравнением скорость анодного процесса должна возрастать с увеличением сдвига электродного потенциала. Однако в состоянии пассивности, напротив, наблюдается многократное торможение анодной реакции. Так, в случае хрома и сплавов на его основе скорость анодного растворения снижается почти в миллион раз. Металл переходит в пассивное состояние, как правило, при контакте с сильными окислителями (кислород, пероксид водорода, ионы хромата CrO_4^{2-} , дихромата $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, перманганата MnO_4^- и др.). Однако для некоторых металлов (например, Ti) даже вода может служить сильным окислителем.

Одной из причин снижения скорости коррозии является образование на металлической поверхности нерастворимых оксидов и гидроксидов.

Переход в пассивное состояние характерен для Cr, Ni, Ti, Al, иногда Fe и других металлов, а также сплавов на их основе.

Пассивность металлов имеет большое практическое значение, так как открывает ряд путей снижения коррозионных потерь.

Исследование пассивности проводят посредством снятия потенциостатических поляризационных кривых. С помощью типового потенциостата на изучаемый образец металла подают строго определенный электродный потенциал и регистрируют скорость анодного процесса (анодную плотность тока). Эту операцию повторяют многократно в необходимом диапазоне потенциалов, в результате чего получают анодную поляризационную кривую металла.

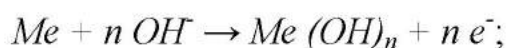
На рисунке 3 приведена типичная анодная потенциостатическая кривая, которая имеет четыре характерных участка:

1 - область активного растворения, в которой металл переходит в ионное состояние;

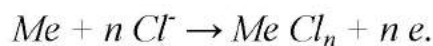
2 - область формирования пассивного состояния металла (или область активно-пассивного перехода), которое наступает по достижении потенциала пассивации E_n и плотности тока пассивации i_n . В этой области не выполняется уравнение (1), и скорость коррозии снижается при сдвиге электродного потенциала в сторону положительных значений. Последнее может быть связано с образованием на поверхности оксидов или гидроксидов в соответствии с реакциями



или



3 - область пассивности, которая наступает при достижении потенциала полной пассивации E_m . В этой области изменение потенциала не влияет на скорость растворения металла, остающуюся постоянной и соответствующую величине плотности тока полной пассивации i_m . Металл в пассивном состоянии не является абсолютно инертным, вследствие чего величина i_m никогда не достигает нулевого значения. Смещение потенциала в этой области в сторону отрицательных значений вызывает увеличение i_m только после того, как его величина достигнет уровня E_m . Электродный потенциал начала активации металла называют Фладе-потенциалом. При наличии в коррозионной среде ионов-активаторов (например, галоидных ионов Cl^- , I^- , Br^- и др.) может наступить локальное нарушение пассивного состояния в результате протекания реакции



Следствием этого является прорыв пассивной пленки в наиболее слабых местах при так называемом «потенциале пробоя» и проявление точечной (питтинговой) коррозии;

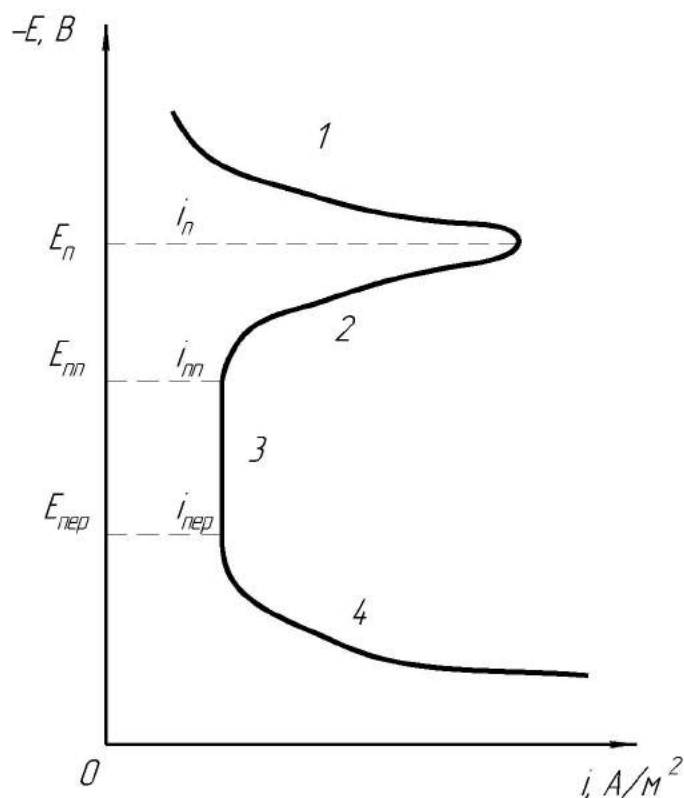


Рисунок 3 - Типичная полная анодная поляризационная кривая и ее характерные участки

4 - область перепассивации (или транспассивности), начинающаяся по достижении потенциала перепассивации $E_{пер}$. В ней скорость коррозии снова начинает расти с увеличением значений электродного потенциала. Отличие от области 1 заключается в том, что металл, находящийся в пассивном состоянии, растворяется с образованием ионов высшей степени окисления (например, в случае Fe в области 1 образуются ионы Fe^{2+} , а в области 4 — ионы Fe^{3+}).

На практике важно, чтобы потенциал E_{np} был как можно более электроотрицателен, а потенциал $E_{пер}$ — как можно более электроположителен, то есть область пассивного состояния металла должна быть по возможности

широкой и более устойчивой. Величины $i_{пер}$ и $i_{пт}$, в свою очередь, должны быть минимальны.

Легирующие элементы в стали по-разному влияют на области и характерные параметры анодной поляризационной кривой.

Так, по данным Н.Д. Томашова, некоторые легирующие элементы оказывают следующее влияние на основные параметры анодной поляризационной кривой:

Таблица 2 – Влияние некоторых легирующих элементов на основные параметры анодной поляризационной кривой

	E_n	$E_{пт}$	$E_{пер}$	$i_{пт}$
Cr	↑	↑	↑	←
Ni	↑↓	↓	↓	←
Mo	↑↓	↑	↑	→
Si	—	↑	↓	←
V	—	—	↑	→

Железоуглеродистые сплавы также приобретают способность к пассивации, свойственную для хрома. Кроме того, при легировании хромом повышаются защитные свойства высокотемпературной окалины. Поскольку хром относится к самопассивирующимся металлам, при механическом повреждении пассивной пленки она в дальнейшем легко восстанавливается, сохраняя свои защитные свойства. Если окислительные свойства коррозионной среды увеличиваются, то пассивируемость хромистых сталей возрастает.

Принцип коррозионностойкого легирования сталей хромом основан на применении диаграммы состояния «Fe – Cr» и количественно определяется зависимостью скорости коррозии от электродного потенциала. Здесь стрелками ↑ и ↓ показано смещение электродного потенциала в отрицательную и

положительную стороны соответственно, а стрелками \leftarrow и \rightarrow - уменьшение или увеличение плотности анодного тока. Случай \updownarrow указывает на наличие противоречивых данных. Прочерк свидетельствует о том, что влияние данного элемента четко не проявляется.

Выбор легирующих элементов, а следовательно, марки стали, определяется условиями эксплуатации конструкции. Для создания коррозионностойких и жаростойких сплавов на основе железа в качестве легирующего элемента обычно применяют хром, так как получаемые скорости коррозии зависят от его содержания в железохромистых сплавах.

Введение в сплавы на основе железа наряду с хромом десяти и более процентов никеля приводит к превращению структуры феррита (присущей хромистым сталям) в более гомогенную структуру аустенита, коррозионная стойкость которой значительно выше. Никель повышает пластические свойства стали, сохраняя при этом достаточный запас прочности. Он также увеличивает ее способность к пассивации в депассивирующих средах (едкие щелочи, расплавы солей и т.п.).

В заключение отметим, что переход металла в пассивное состояние и его перепассивация зависят только от величины электродного потенциала и не зависят от факторов, определяющих его природу (вид окислителя, поляризация внешним током и др.).

Введение **никеля** в стали, содержащие 12-13 % Cr, приводит к расширению на диаграмме состояния сплавов системы Fe-Cr-C γ -области и снижению критической скорости закалки, что позволяет легко получать мартенситную или мартенсито-аустенитную структуры. Повышаются также пластичность и ударная вязкость сталей.

Эти ферритообразующие элементы расширяют α -область и сужают γ -область на диаграмме состояния. Их коэффициент ферритообразования значительно выше, чем у хрома.

Введение Mo и W в хромистые нержавеющие стали увеличивает их коррозионную стойкость в средах повышенной агрессивности (морская вода, ор-

ганические кислоты и т.д.). В окислительных средах (например, HNO_3), напротив, коррозионная стойкость этих сталей при введении Мо уменьшается.

Молибден образует в сталях простые (MoC , Mo_2C) и сложные карбиды, а Мо и W при повышенных температурах ($600 \dots 700^\circ\text{C}$) способствуют также формированию фаз Лавеса типа Fe_2W и Fe_2Mo . Хромистые нержавеющие стали, легированные Мо, V, W и Nb, обладают жаропрочностью и используются, например, для изготовления пароперегревательных труб паровых котлов и паропроводов с высокими параметрами пара.

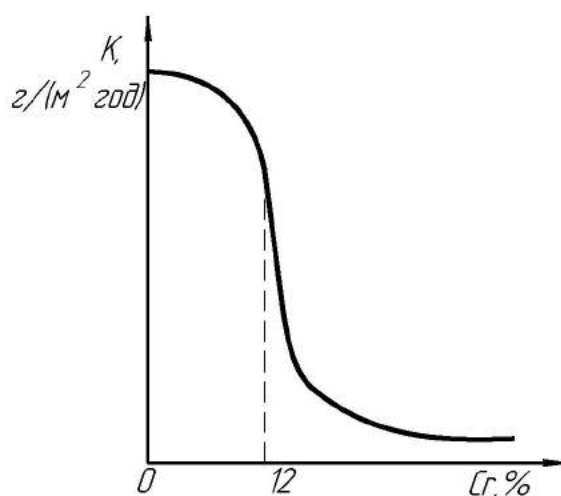


Рисунок 4 - Зависимость скорости коррозии от содержания Cr в сплавах на основе Fe

Вольфрам введенный в сталь в небольших количествах слабо влияет на коррозионную стойкость. Его применяют как легирующий элемент для увеличения сопротивляемости сталей ползучести при высоких температурах. Отрицательно сказывается W на окалиностойкости.

Ванадий, будучи ферритообразующим элементом, замыкает γ -область на диаграмме состояния при введении в сталь в количестве около 1 %. Его главной особенностью является способность образовывать стабильные мелкодисперсные карбиды в ходе нормализации с температур $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$. В этих условиях в сталях, легированных V, развиваются процессы дисперсионного твердения. Образующиеся мелкодисперсные карбиды V существенно

повышают прочность сталей и их сопротивляемость ползучести. Ванадий отрицательно влияет на жаростойкость сталей. Для предупреждения образования флокенов (водородных пузырей) в сталях горячие поковки из них после изготовления рекомендуется термообрабатывать по специальному режиму: выдержка в предварительно прогретой до 600 °С печи в течение 5-6 часов с последующей изотермической выдержкой при температуре наименьшей устойчивости аустенита. Продолжительность выдержки выбирают так, чтобы обеспечивалось полное превращение аустенита и необходимое снижение содержания H_2 в стали.

Кремний увеличивает жаростойкость хромистых нержавеющей сталей при повышенных и высоких температурах. При введении в них 2-5 % Si значительно повышается коррозионная стойкость. В промышленности распространены стали, которые содержат наряду с Cr также Si и Al. Они называются силхромами и сихромалями.

Алюминий способствует увеличению окислительной стойкости хромистых нержавеющей сталей и их электросопротивления. Стали этой группы с пониженным содержанием углерода ($\leq 0,06$ %) используют на практике в качестве сплавов высокого омического сопротивления (например, фехраль, хромаль) вместо нихромов, которые являются дорогостоящими, так как содержат много никеля.

Титан и ниобий, являясь ферритообразующими элементами, значительно сужают γ -область на диаграмме состояния Fe-Cr-C и повышают критические точки A_{c1} и A_{c3} . Кроме того, они способствуют образованию карбидов в нержавеющей и кислотостойких сталях и тем самым увеличивают стойкость последних к межкристаллитной коррозии (МКК). NbC более стабилен при температурах выше 1000...1050 °С. Эти элементы также повышают жаропрочность хромистых нержавеющей сталей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как классифицируются коррозионностойкие стали?
2. Укажите особенности маркировки легированных сталей и сплавов.
3. Какие коррозионностойкие стали называются хромистыми?
4. Как влияют легирующие добавки в коррозионностойких сталях на анодную поляризационную кривую?
5. Как влияют легирующие добавки на свойства сталей?

1.4 Нержавеющие стали аустенитного класса. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

Хромоникелевые стали аустенитного класса находят чрезвычайно широкое применение в различных отраслях промышленности. К ним относятся, например, стали марок X18H9, 2X18H9, X18H9T, X18H10T, 12X18H10T, X18H12T и многие другие. Содержание Ni в этих сталях таково, что обеспечивается необходимая пластичность в горячем состоянии вследствие незначительного количества или полного отсутствия в них α -фазы. Поэтому аустенитные хромоникелевые стали имеют высокие технологические свойства, в частности, при прокатке слитков и слябов, прошивке трубных заготовок и т. п. Кроме того, эти стали являются немагнитными, так как в них отсутствует феррит, что также довольно часто используется в промышленности в случае необходимости.

Помимо Ni и Cr, на содержание α -фазы в аустенитных сталях оказывают влияние C, Mn, Si, Ti, а также примеси N, Al, которые расширяют или, наоборот, сужают γ -область на диаграмме состояния.

Двухфазная структура «аустенит-феррит» во многом определяет технологические свойства сталей этого класса. Так, например, удастся проводить их горячую пластическую деформацию без образования трещин в ходе прошивки трубных заготовок, если содержание ферритной фазы не более 25 %. В то же время в промышленных плавках аустенитных хромоникелевых сталей количество феррита может достигать 30 % и более в зависимости от со-

держания феррито- и аустенитообразующих элементов, а также примесей. Аустенитные хромоникелевые стали с различным содержанием С имеют более высокие пластичность и способность к глубокой вытяжке при холодной деформации и штамповке, чем хромистые полуферритные и ферритные стали. С увеличением количества С в сталях типа 18 - 8 возрастают их пределы текучести и прочности.

Важной характеристикой коррозионностойких сталей и сплавов, в том числе и нержавеющей, является величина предела текучести при повышенных температурах, поскольку в таких условиях эксплуатируются многие аппараты и технологическое оборудование, выполненные из аустенитных хромоникелевых сталей. Знание этого параметра необходимо как потребителям стального оборудования, так и металлургам, так как на металлургических и трубопрокатных заводах для интенсификации технологических процессов применяют подогрев сталей (например, при теплой прокатке листовой стали, теплой прокатке и волочении труб, проволоки и т.п.). Следует иметь в виду, что при повышении содержания С в аустенитных хромоникелевых сталях наряду с возрастанием прочности происходит снижение их коррозионной стойкости, пластичности и ударной вязкости после отпуска при 600 - 800 °С. Стабильность этих характеристик наблюдается только при содержании около 0,02 % С в отпущенной при 500 - 800 °С после закалки стали. Отрицательное влияние повышенного содержания С обычно частично устраняется присадкой стабилизирующих элементов (Ti, Nb). Аустенитные хромоникелевые стали с очень низким содержанием С по сравнению со стабилизированными обладают большей стойкостью к МКК и к общей коррозии, имеют лучшие технологические свойства.

Характерно, что как стабилизированные, так и нестабилизированные стали рассматриваемого класса приобретают наиболее высокую коррозионную стойкость после закалки с температур, при которых происходит полное растворение карбидов Cr или полное связывание С в карбиды Ti или Nb.

Из рисунка 5, иллюстрирующего зависимость температуры начала мартенситного превращения M_H в стали от содержания в ней Cr и Ni, следует, что при наличии около 17 % Cr недостаточно 10 % Ni для того, чтобы значение M_H снизилось до минус 150 °C.

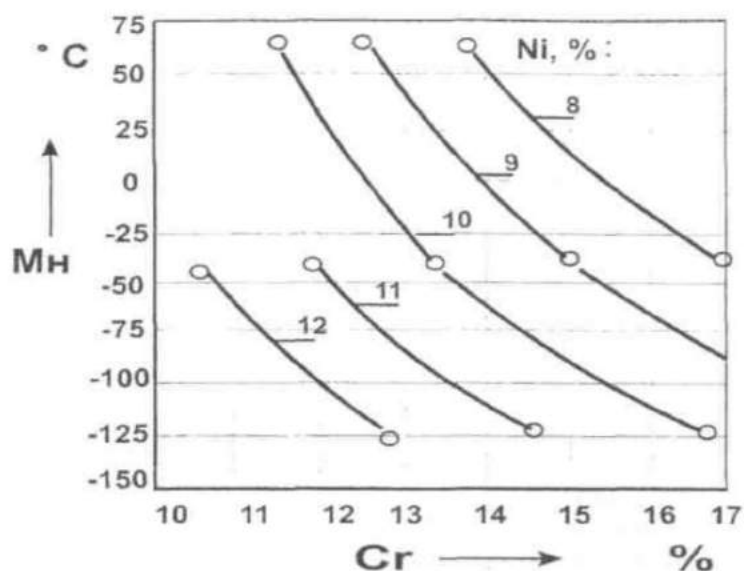


Рисунок 5- Влияние Cr на температуру начала мартенситного превращения стали с 8 - 12 % Ni; 1,33 % Mn; 0,47 % Si; 0,068 % C

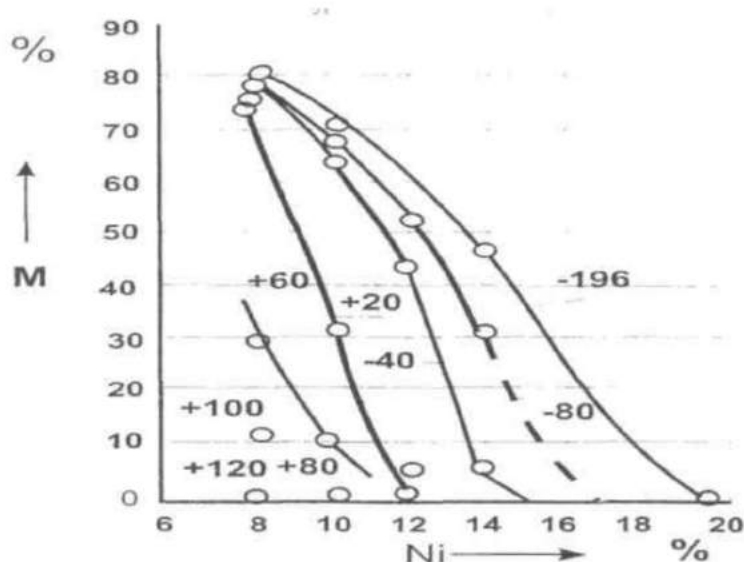


Рисунок 6- Влияние Ni на образование мартенсита в стали с 0,03 % C и 18 % Cr при различных температурах деформации (указаны около кривых)

Лучшими соотношениями Cr и Ni (Cr/Ni) являются 13-12 или 15-11. Другими словами, чем больше в стали Cr, тем больше должно быть и Ni, чтобы достичь более низких значений M_n .

На рисунке 6 графически показано количество мартенсита, образующегося в аустенитных хромоникелевых сталях при различных температурах деформирования в зависимости от содержания Ni. Видно, что мартенсита в стали тем больше, чем ниже температура деформирования и меньше содержание Ni. Причем для сталей различного химического состава существуют характерные температуры, выше которых деформирование не вызывает образования мартенсита (так называемая точка M_d).

На рисунке 7 приведена зависимость положения точек M_n и M_d для сталей, имеющих различное содержание Ni, в интервале температур от плюс 200 до минус 253 °C.

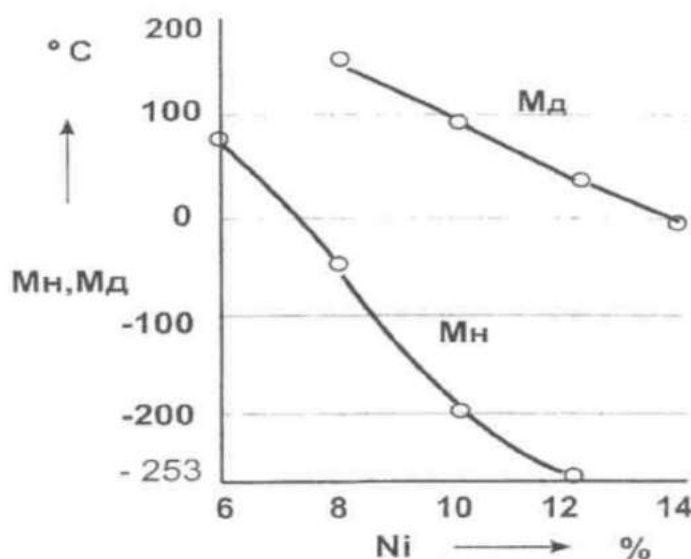


Рисунок 7- Влияние Ni на положение точек M_n и M_d для стали с 0,03% C и 18% Cr

Увеличение количества Ni в стали способствует понижению обеих точек, однако в большей степени это относится к точке M_n то есть интервал между ними с ростом содержания Ni расширяется. Образующийся мартенсит повышает предел прочности стали и снижает пластические свойства. При

20 °С механические свойства сталей, содержащих 10 % Ni и более, практически не отличаются. Ni начинает повышать пластичность стали и снижать ее прочность тем сильнее, чем ниже температура испытаний.

Аустенитные хромоникелевые стали после закалки теряют магнитные свойства. Однако по мере увеличения нагрузки при их холодной пластической деформации магнитная проницаемость и намагниченность насыщения возрастают. Интенсивность роста этих характеристик зависит от химического состава стали.

Она наиболее значительна, например, у сталей X18H10T, 0X18H12C и 0X18H12B, в которых активно происходит фазовое превращение $\gamma \rightarrow \alpha_2$. В последних двух сталях соотношение ферритообразующих и аустенитообразующих элементов наименее благоприятно. Стабильность γ -фазы зависит и от температуры холодной пластической деформации. При отрицательных температурах в сталях данного класса в зависимости от содержания в них C, Ni, N, Cr и других элементов, то есть в зависимости от температуры мартенситного превращения, может происходить значительный распад аустенита и, соответственно, образование мартенситной фазы. Напротив, при повышенных температурах холодной пластической деформации, то есть при тепловой деформации, температура которой существенно ниже температуры рекристаллизации, аустенит устойчив и не подвержен мартенситному превращению.

Различные структурные группы нержавеющей сталей склонны к охрупчиванию после нагрева при 700-800 °С и дальнейшей выдержки, однако особенно это касается феррито-аустенитных сталей, поскольку в таких условиях из α -фазы выделяется σ -фаза.

Преимуществами аустенитных нержавеющей сталей с низким содержанием C (< 0,02 %) по сравнению со стабилизированными сталями, включающими карбидообразующие элементы (Ti и Nb), являются:

- повышенная сопротивляемость не только МКК, но и ножевой и общей коррозии;

- высокая стойкость металла сварных соединений к МКК, ножевой и общей коррозии в жестких условиях эксплуатации;

- более высокие пластические свойства, лучшая способность к полированию.

Аустенитные хромоникелевые стали находят очень широкое применение в различных отраслях промышленности, что обусловлено их высокой технологичностью, удовлетворительной свариваемостью и высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. На металлургических предприятиях стали этого класса выпускаются в виде тонкого и толстого листа, сортовых профилей, поковок, проволок, литья, труб и т.п. При этом изготовление перечисленных форм не вызывает каких-либо технологических затруднений.

Наличие в некоторых аустенитных нержавеющих сталях определенного количества феррита вызывает при горячей прокатке слитков и слэбов образование плен и рванин на поверхности проката. Для уменьшения содержания δ -феррита рекомендуется снижать температуру нагрева стали перед горячей пластической деформацией. Наибольший ущерб присутствие δ -феррита приносит при прошивке трубных заготовок и горячей прокатке листовой стали на непрерывных широкополосных станах.

Легирование аустенитных нержавеющих сталей тысячными долями бора, некоторых редкоземельных и щелочноземельных элементов оказывает положительное влияние на их технологические свойства. Повышаются пластичность и ударная вязкость сталей при высоких температурах, число оборотов при кручении. Бор и редкоземельные элементы вызывают рафинирование границ зерен и тем самым повышение межкристаллитной прочности сталей.

Присутствие в аустенитных хромоникелевых сталях более 0,006-0,01 % Pb вызывает снижение пластичности при горячей обработке давлением и образование рванин. Негативное влияние Pb проявляется еще сильнее, если го-

рячей пластической деформации подвергается сталь с высоким содержанием Ni.

S как вредная постоянная примесь также отрицательно влияет на пластичность аустенитных нержавеющей сталей при высоких температурах.

Введение в стали типа X18H10 от 2 до 4 % Mo существенно повышает их коррозионную стойкость. К таким сталям относятся, например, X17H13M2T и X17H13M3T. Mo способствует увеличению количества феррита, поэтому для получения структуры аустенита необходимо, чтобы в стали содержалось достаточно много Ni. В случае его недостатка стали, содержащие Mo, склонны к охрупчиванию при нагреве до 600-750 °C, поскольку из феррита образуется α -фаза.

Хромоникельмолибденовые стали наряду с умеренной прочностью обладают высокой пластичностью, хорошими технологичностью и свариваемостью. Их применяют в коррозионных средах повышенной агрессивности (например, органические кислоты и их производные).

Следует иметь в виду, что при введении Mo в стали типа X17H13 их коррозионная стойкость в HNO_3 повышенных концентраций снижается.

Диффузионные процессы в аустенитных хромоникелевых сталях с Mo замедлены, в связи, с чем повышается интервал критических температур, вызывающих их склонность к МКК.

Увеличение содержания S в сталях этого класса как при наличии в них N, так и в его отсутствие приводит к расширению области склонности к МКК и возрастанию глубины проникновения коррозии.

1.5 Cr-Mn и Cr-Mn-Ni стали аустенитного класса

Mn, как отмечалось ранее, является аустенитообразующим элементом, который снижает температуру фазового превращения A_3 и расширяет γ -область при образовании твердого раствора. Его вводят в железохромистые сплавы с целью получения двойной феррито-аустенитной структуры, а в случае наличия в сплаве 12-14 % Cr и не менее 0,1 % C - аустенита.

При содержании в стали от 10 до 15 % Cr увеличение количества Mn в пределах 6-28 % приводит к снижению температуры фазового превращения $\gamma \leftrightarrow \alpha$. Для получения преимущественно аустенитной структуры стали такого состава необходимое содержание Mn составляет 16 % и более. Если же $Cr > 15$ %, а содержание Mn составляет 22 - 28 %, при определенных температурах в стали образуется аустенит с Cr-фазой. Последняя выделяется из α -фазы и, тем самым, обедняет ее Cr, вызывая $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение. Таким образом, Mn как аустенитообразующий элемент оказывает положительное влияние на структуру сталей рассматриваемой группы только при содержании Cr до 15 %. Если Cr больше, то в зависимости от количества Mn формируются следующие двух- и трехфазные структуры: $\alpha + \gamma$ при 1000 °C; $\alpha + \gamma$ и $\alpha + \gamma + \alpha$ при 20 °C; $\alpha + \gamma$, $\alpha + \gamma + \alpha$ или $\gamma + \alpha$ при 700 °C.

Если для повышения коррозионной стойкости в стали вводят более 15 % Cr, то получить гомогенную структуру аустенита только путем дополнительного легирования Mn практически невозможно. Необходимы также добавки Ni, Ni и N или только N.

Хромомарганцевоникелевые стали с содержанием $Cr > 18$ %, Mn в пределах от 2 до 8 % и 2 % Ni имеют двухфазную аустенито-ферритную структуру, а при наличии в них более 23 % Cr - ферритную.

Введение C в хромомарганцевые и хромомарганцевоникелевые стали благоприятно сказывается на их прочностных свойствах и формировании аустенитной структуры. Легирование этих сталей карбидообразующими элементами (V, W, Nb) повышает жаропрочность металла.

Существенное влияние на механические свойства и соотношение α - и γ -фаз в хромомарганцевоникелевых сталях оказывает температура закалки. Так, например, с ее повышением у всех сталей типа X15H4Г14, имеющих 10-16 % Mn, уменьшается предел текучести. Магнитная проницаемость у сталей с 14 и 16 % Mn не изменяется. Если Mn меньше, то по мере увеличения температуры закалки возрастает и магнитная проницаемость, то есть в стали образуется некоторое количество α -фазы.

Типичным представителем хромомарганцевоникелевых сталей аустенитного класса является сталь 2Х13Н4Г9, в которой содержится вдвое меньше Ni, чем в таких сталях, как 1Х18Н9 и 2Х18Н9. Кроме того, она отличается относительно высоким содержанием С, вследствие чего приобретает достаточную коррозионную стойкость только после проведения закалки в воде с температур 1000...1100 °С. В закаленном или наклепанном состояниях сталь 2Х13Н4Г9 имеет высокую сопротивляемость атмосферной коррозии. Ее обыкновенно производят в виде холоднокатаной ленты, а применяют, например, в самолетостроении для изготовления высокопрочных конструкций, которые соединяются посредством точечной или роликовой электросварки и работают в условиях влажной атмосферы. Из-за опасности возникновения МКК в сварных соединениях другие методы сварки для стали 2Х13Н4Г9 неприменимы.

Сталь 2Х13Н4Г9 после закалки имеет структуру аустенита, который при холодной пластической деформации частично переходит в мартенсит. Эта сталь отличается высокой прочностью и достаточно большим запасом пластичности.

Существует широкий ассортимент нержавеющей хромомарганцевых аустенитных сталей с 13 - 15 % Cr и пониженным по сравнению со сталью 2Х13Н4Г9 содержанием С, что обеспечивает им более высокую коррозионную стойкость. К числу таких сталей, в частности, относятся Х14Г14Н, Х14Г14НЗ, Х14Г14НЗТ и Х14Г14Н4Т. Они используются в жестких условиях эксплуатации оборудования (высокие механические нагрузки, агрессивные коррозионные среды и т.п.), а зачастую и в специальных условиях, например, в кислородном машиностроении для изготовления аппаратов, испытывающих воздействие низких температур (до минус 196 °С). Эти стали содержат от 1 (сталь Х14Г14Н) до 4 % (сталь Х14П4Н4Т) Ni, а стали Х14П4НЗТ и Х14П4Н4Т - еще и "П. Повышенное количество Ni в стали Х14Г14Н4Т снижает содержание в ней α -фазы при высоких температурах и улучшает технологические свойства при проведении пластической деформации.

ции в ходе таких операций, как производство труб методом прошивки и тонкого листа на непрерывных станах горячей прокатки.

На рисунках, показанных ниже, показано изменение механических свойств сталей X14Г14Н и X14Г14НЗТ при различных температурах испытаний (от минус 196 до 1200 °С). При снижении температуры прочность сталей значительно возрастает, достигая максимума при минус 196 °С, а пластичность и ударная вязкость сохраняются на достаточно высоком уровне.

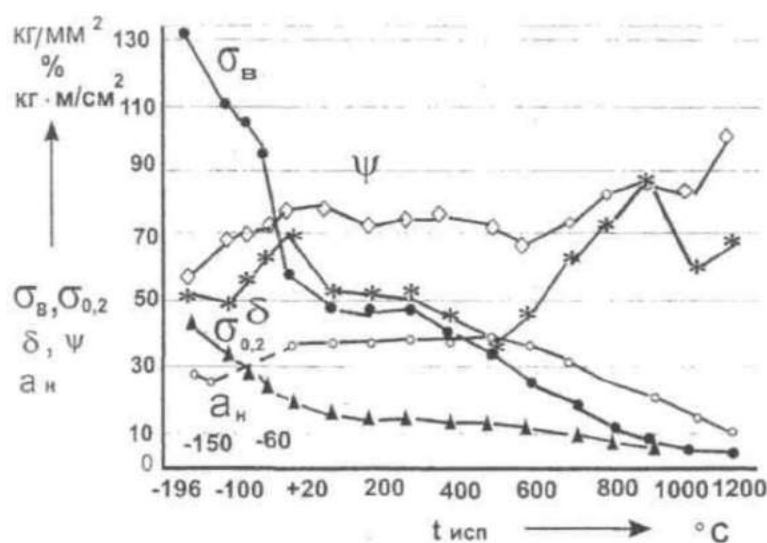


Рисунок 8 - Влияние температуры испытаний на механические свойства стали X14Г14Н (0,10 % C; 0,42 % Si; 14,55 % Mn; 14,08 % Cr; 1,13 % Ni)

Однако в области низких температур применяют только хромомарганцевоникелевые стали, стабилизированные Ti, так как их ударная вязкость менее чувствительна к снижению температуры.

По мере повышения в хромомарганцевоникелевых сталях содержания Mn и Ni снижается их предел прочности, что свидетельствует о более высокой стабильности аустенита при холодной пластической деформации. Эта закономерность выполняется как для сталей с Ti, так и без него. Наибольшая стабильность аустенита у сталей данного класса при холодной пластической деформации наблюдается, когда в них содержится около 14% Mn и 4% Ni.

Что касается склонности сталей X14Г14НЗ и X14Г14НЗТ к мартенситному превращению, то с увеличением в них содержания Мп в пределах от 9 до 13 % значительно снижается уровень точки M_H и стабилизируется аустенит. Так, например, в случае стали X14П4НЗТ повышение в ней количества Мп на 1 % в пределах с 9 до 13 % снижает точку M_H примерно на 20 °С, а при его содержании более 13 % влияние Мп на точку M_H становится еще эффективнее.

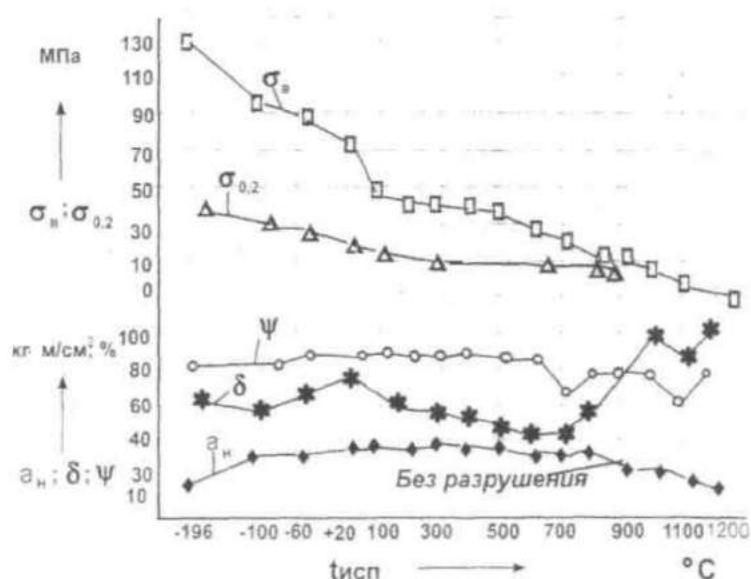


Рисунок 9 - Влияние температуры испытаний на механические свойства стали X14Г4НЗТ (0,04% С; 0,37% Si; 4,35 % Мп; 14,65% Cr; 3,15% Ni; 0,35% Ti)

Хромомарганцевоникелевые стали X14Г14Н, X14АГ14, X14Г14НЗ и подобные им применяют, как правило, в качестве заменителей холоднокатаных сталей марок X18Н9 и 2X18Н9 при изготовлении прочных и легких конструкций, соединяемых точечной и роликовой электросваркой. Эти стали хорошо сопротивляются атмосферной коррозии, а сварные соединения, выполненные из них другими методами, подвержены МКК.

Другие стали этого же класса, например, X14Г14НЗТ и X14Г14Н4Т, используются для замены стали X18Н10Т при производстве оборудования, работающего в слабо агрессивных средах (органические кислоты невысоких

концентраций, соли, щелочи и т.п.), которые характерны для пищевой промышленности, кислородного машиностроения (температура эксплуатации до минус 196 °С) и др. Такие стали имеют хорошую свариваемость и удовлетворительную сопротивляемость МКК.

Поскольку Ni является дорогим и дефицитным металлом, а хромоникелевые нержавеющие стали аустенитного класса имеют довольно низкие значения предела текучести (около 220 МПа), были разработаны стали с пониженным содержанием Ni, не уступающие стали X18H10T по коррозионной стойкости и обладающие более высокой прочностью при сохранении достаточного запаса пластичности и ударной вязкости. Их особенность заключается в частичной замене Ni сочетанием Mn с N. Это позволяет с успехом заменять классические стали типа X18H9 и X18H10T коррозионностойкими аустенитными сталями с N.

Следует иметь в виду, что N, как и C, образует твердые растворы внедрения. Максимальное количество N, которое можно ввести в сталь, зависит от содержания в ней Cr и Mn. Если это не учитывать в ходе легирования и вводить N в больших количествах, он не усваивается матрицей и начинает выделяться при затвердевании металла. Результатом является образование дефектов металла типа пористости, свищей, рослости слитков и др. Mn значительно повышает растворимость N в высокохромистых сталях.

Хромомарганцевые аустенитные стали с N после закалки с 1050 °С в воде имеют аустенитную структуру и низкую магнитную проницаемость ($< 1,02$). Уровень точки M_n при изменении в них содержания Mn и N сильно колеблется. Например, при наличии в стали 7,5 % Mn и 0,18 % N точка M_n лежит около минус 40 °С, а при 17 % Mn и 0,18 % N она снижается до минус 196 °С.

Важная роль Mn в этих сталях заключается в стабилизации аустенита при холодной пластической деформации. Его присутствие в стали замедляет процесс фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha_2$. Мартенситное превращение идет тем интенсивнее, чем ниже содержание Mn и чем выше деформация стали при

холодной прокатке. Увеличение количества N также благоприятно сказывается на устойчивости аустенита при холодной пластической деформации хромомарганцевых сталей.

Ударная вязкость хромомарганцевых аустенитных сталей с N при 20 °С достаточно высока и мало связана с содержанием Mn. В то же время при температуре минус 196 °С значения ударной вязкости этих сталей существенно зависят от количества Mn, что обусловлено температурой начала мартенситного превращения. Только при наличии в стали около 18% Mn ударная вязкость при минус 196 °С остается на достаточно высоком уровне.

Для того чтобы получить плотный слиток азотсодержащей аустенитной стали при наличии в ней 18% Cr, 12 - 14 % Mn и 2% Ni, необходимо ввести при выплавке не более 0,2% N. При повышении содержания Ni в стали с фиксированным количеством Mn появляется возможность вводить в нее больше N.

Аустенитные и аустенито-ферритные стали с N имеют после закалки более высокую прочность, чем аустенитные стали X18H9 и X18H9T. Они также обладают высокими пределом текучести, относительным удлинением, поперечным сужением и ударной вязкостью. Для сталей этих классов характерно снижение пластических свойств и ударной вязкости в результате отпуска при температурах 600...900 °С.

Повышение содержания N в сталях с различным количеством Ni и Mn не ухудшает их коррозионную стойкость в 65% -ной HNO₃ при кипении.

Ni влияет на коррозионную стойкость лишь при его наличии в хромомарганцевых сталях в количестве 2-4%. При дальнейшем повышении содержания Ni скорость коррозии стали в HNO₃ практически не изменяется. Если сталь обладает аустенитной структурой, то на коррозионную стойкость не оказывает существенного влияния и Mn.

Снижение коррозионной стойкости сталей при формировании двухфазной структуры $\gamma + \alpha$ можно компенсировать увеличением содержания Cr до 17-18% и более.

Широкое практическое применение имеют хромомарганцевоникелевые аустенитные стали с N и 17-19 % Cr, которые по коррозионной стойкости близки к сталям X18H9 и X18H10T, однако значительно превосходят их по прочностным свойствам.

Необходимо иметь в виду, что способы повышения стойкости хромомарганцевых и хромомарганцевоникелевых аустенитных сталей с N к МКК несколько иные, чем хромоникелевых сталей типа X18H10. Поскольку Ti химически более активен к N, чем к C, его введение в сталь в качестве стабилизирующего C элемента неприемлемо, так как азот оказывается связанным с Ti в нитрид TiN и утрачивает свою функцию как аустенитообразующий элемент.

Введение Nb в аустенитные азотсодержащие нержавеющие стали позволяет снизить их склонность к МКК, но при этом около 30 % Nb расходуется на образование нитридов. Mo повышает стойкость сталей к МКК, но и одновременно расширяет критический интервал температур, вызывающих проявление этого вида коррозии.

Нестабилизированные стали, содержащие не более 0,03 % C и ограниченное количество N, обладают высокой сопротивляемостью МКК.

Важнейшим требованием к сталям аустенитного класса является высокая стабильность твердого раствора. Они имеют значительную стойкость к МКК и к охрупчиванию, если содержание в них C снижено до пределов его растворимости в матрице при температуре 600...800 °C.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Дайте характеристику сталей аустенитного класса.*
- 2. Как влияют никель и хром на температуры начала и окончания мартенситного превращения?*
- 3. Как влияет марганец на свойства аустенитных сталей?*
- 4. От чего зависит коррозионная стойкость аустенитных сталей?*

1.6 Стали ферритно-перлитного, мартенситно-ферритного и переходного классов. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

У сталей этой группы при изменении содержания Cr изменяется температура критических точек A_3 и A_4 , и при достижении 13 % Cr область γ - фазы замыкается. (Рисунок 1). При более низком содержании Cr ферритообразующие элементы способствуют замыканию γ - области, а аустенитообразующие - расширяют ее.

Углерод в хромистых нержавеющей сталях расширяет γ - область и образует карбиды хрома при проведении отпуска после закалки (или при медленном охлаждении из аустенитной области). Следствием этого является снижение концентрации Cr в твердом растворе.

Содержание Cr существенно влияет на физико-химические свойства сталей данной группы.

При определенном содержании в хромистых нержавеющей сталях C, Cr и ферритообразующих элементов в них либо происходит полное или частичное $\alpha \leftrightarrow \gamma$ - превращение, либо оно вообще не происходит. В зависимости от этого стали относятся к мартенситному, мартенсито-ферритному или ферритному классам.

Содержание C существенно влияет на коррозионную стойкость и механические свойства хромистых нержавеющей сталей.

1.6.1 Мартенсито-ферритные и мартенситные стали (12-14 % Cr)

Стали этих классов используют для изготовления широкого ассортимента оборудования, эксплуатирующегося в средах слабой и средней агрессивности: режущих инструментов, лопаток паровых турбин, металлических бытовых предметов и т.д. При содержании 0,1-0,4 % C стали предварительно термообработывают, проводя закалку с последующим отпуском. Кроме того, иногда специально шлифуют или полируют поверхность металла. В результате повышаются механические свойства и коррозионная стойкость сталей.

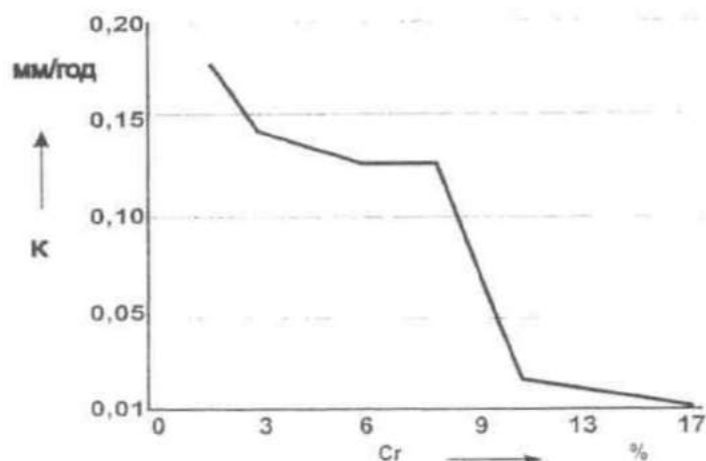


Рисунок 10 - Зависимость скорости коррозии сталей в морской воде от содержания в них Cr при 0,1% C

Присутствие C даже в небольших количествах в хромистых нержавеющей сталях, содержащих от 12 до 18 % Cr, существенно влияет на их коррозионную стойкость. Это в ещё большей степени касается хромоникелевых аустенитных сталей с содержанием 0,08-0,12 % C.

Из рисунка 10 видно, что удовлетворительная коррозионная стойкость сталей достигается при содержании в α - твердом растворе не менее 12 % Cr.

Сталь имеет положительный электродный потенциал поверхности также лишь в случае наличия в ней не менее 12 % Cr.

С повышением содержания в нержавеющей хромистой стали C из-за его большего химического сродства к Cr, чем к Fe, значительно уменьшается содержание Cr в твердом растворе, что приводит к снижению электродного потенциала поверхности, то есть падает коррозионная стойкость стали.

Для повышения коррозионной стойкости хромистых нержавеющей сталей, в которых содержится 12 - 14 % Cr, их подвергают термообработке, способствующей растворению карбидов Cr. Для этого применяют закалку с температур 950... 1050 °C с последующим низкотемпературным отпуском.

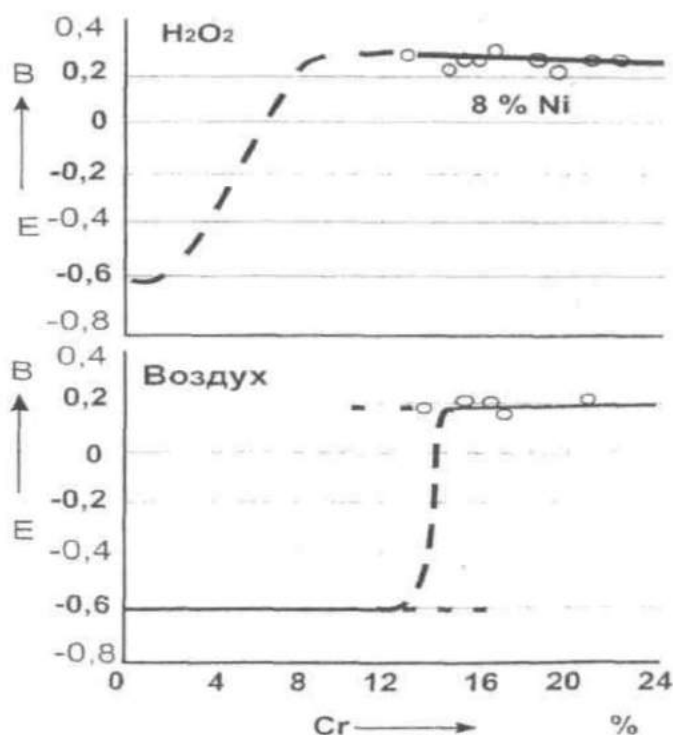


Рисунок 11 - Влияние Cr и Ni на электродный потенциал железо-хромистых сплавов в нормальном растворе сульфатного Fe в присутствии H_2O_2 и воздуха

Стали 1X13 и 2X13 часто отпускают при 600...650 °C, после чего они имеют структуру распавшегося мартенсита с выделившимися карбидами. Тем не менее, и в этом случае стали обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем после отжига, формирующего ферритокарбидную структуру. Закалка и высокотемпературный отпуск приводят к образованию более тонкой и гомогенной ферритно-карбидной структуры в хромистых нержавеющих сталях, которые претерпевают полиморфное превращение. Следует иметь в виду, что при термообработке крупных деталей или узлов оборудования из сталей с повышенным содержанием C отпуск необходимо проводить сразу после закалки с целью предотвращения образования закалочных трещин. Для этих сталей применяют повышенную температуру нагрева под закалку для обеспечения более полного растворения карбидов Cr. Например, для сталей 1X13 и 2X13 оптимальными температурами закалки являются 950...975 °C, а для сталей 3X13 и 4X13 – 975...1050 °C. Нагрев до более вы-

соких температур не рекомендуется, так как это приводит к образованию грубой структуры мартенсита и возникновению крупных зерен, что снижает пластичность и ударную вязкость сталей.

1.6.2 Полуферритные и ферритные стали (17 % Cr)

При повышении содержания Cr в сталях с 12 до 16-18 % при 0,08-0,12 % C они переходят из мартенситного в мартенсито-ферритный или, так называемый, полуферритный класс. В сталях этого класса происходит частичное фазовое $\alpha \leftrightarrow \gamma$ превращение. Типичным представителем полуферритного класса сталей является сталь X17, которую применяют после отпуска при температурах 740...780 °C. Она обладает высокой пластичностью в горячем и холодном состояниях, вследствие чего хорошо пластически деформируется. Однако сварные соединения, выполненные из стали X17, имеют низкую коррозионную стойкость. Поэтому изделия из нее изготавливают, как правило, клепаными.

Стали полуферритного класса отличаются также низкой ударной вязкостью сварных соединений, которая объясняется ростом зерна в зонах сплавления и термического влияния при сварке.

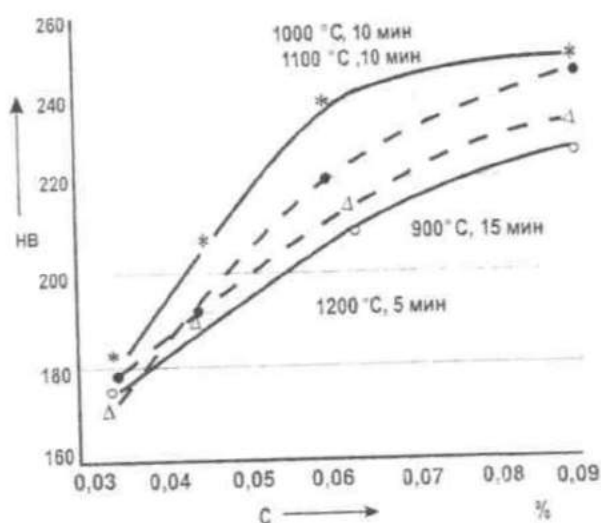


Рисунок 12 - Влияние C на твёрдость стали X17 в зависимости от температуры закалки: 1 - 900 °C в течение 15 мин ; 2 - 1000 °C, 10 мин; 3 – 1100 °C, 10 мин; 4 - 1200 °C, 5 мин

На рисунке 12 показана зависимость твердости образцов из стали X17, предварительно отожженных при 730 °C в течение 1 ч, а затем охлажденных на воздухе, от содержания в ней C и режимов термообработки. Видно, что наибольшая твердость достигается после закатки с 1000 °C (при 0,035 % C HB 180, а при 0,08 % C HB 250). При увеличении температуры закалки твердость стали снижается. Последнее, как следует из диаграммы состояния сплавов системы Fe-Cr-C, связано со значительным возрастанием количества феррита в структуре.

C уменьшением содержания C твердость стали, а также другие характеристики ее механических свойств, после закалки с высоких температур сближаются со значениями этих параметров, получаемыми в ходе отпуска при 700-800 °C с последующим охлаждением в воде. Например, сталь с 0,035 % C после закалки с 1200 °C имеет $\sigma_B = 539$ МПа, а после отжига при 800 °C $\sigma_B = 425$ МПа.

Следует отметить, что при легировании стали X17 Ni повышение его содержания приводит к сближению значений её прочности и пластичности в случае различных видов термообработки. Наблюдается стабильность механических свойств сталей, удержание Ti в которых удовлетворяет неравенству $Ti > 5 \times \% C$, при любых режимах термообработки. Это связано с тем, что стали типа X17 относятся к однофазным α - сплавам.

Важное отличие сталей типа X17, но дополнительно легированных Ti, например, стали X17T от X17, состоит в значительно более низких показателях ударной вязкости при комнатной температуре. Такое явление характерно для сталей ферритного класса, порог хладноломкости которых, как правило, выше 20 °C.

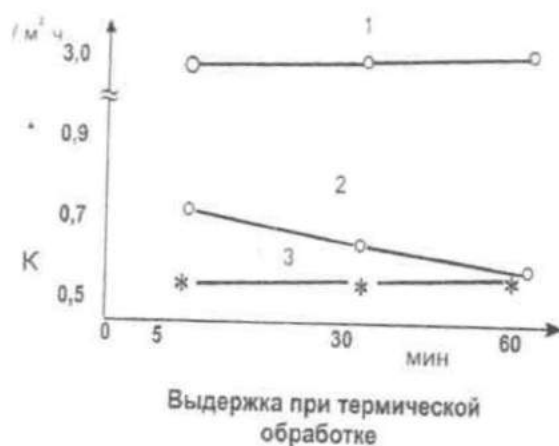


Рисунок 13 - Влияние режимов термообработки стали X17 на ее коррозионную стойкость в кипящей 58 %-ной HNO_3 :

- 1 - закалка с $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2- закалка с $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отпуск при $760\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3 - отпуск при $760\text{ }^{\circ}\text{C}$

У сталей типа X17, содержащих до 0,03 % C, несмотря на его столь незначительное количество, полное ферритное состояние при высоких температурах не достигается из-за наличия γ -фазы, претерпевающей при последующем охлаждении мартенситное превращение. Коррозия сварных соединений из стали X17 имеет характер общего разрушения. МКК этой стали проявляется после ее нагрева до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше с последующим быстрым охлаждением, а также у сварных соединений в зоне термического влияния. Нагрев стали X17 до высоких температур, вызывающий ее склонность к МКК, отрицательно влияет и на сопротивляемость стали общей коррозии.

Из рисунка следует, что коррозионная стойкость стали X17 в 58 %-ном растворе HNO_3 повышается только в ходе высокотемпературного отпуска. При этом завершаются диффузионные процессы, и выравнивается концентрация Cг в зерне.

Ti повышает коррозионную стойкость стали X17, если его содержание составляет не менее $5 \times \% \text{ C}$. При этом C образует устойчивые карбиды и не

переходит в α -твердый раствор при нагреве стали, то есть не изменяет ее структуру и коррозионную стойкость.

Следовательно, оптимальным режимом термообработки стали X17 является высокотемпературный отпуск при 740...780 °С с последующим охлаждением на воздухе или в воде. В стали формируется стабильная феррито-карбидная структура, обеспечивающая высокую пластичность. В то же время Сг в твердом растворе достаточно для поддержания высокой коррозионной стойкости стали.

Сталь X17 хорошо поддается горячей пластической деформации. При ее нагреве выше 1000 °С количество γ -фазы уменьшается, а α -фазы – увеличивается. В результате возрастает пластичность и снижается прочность стали. Поэтому такие технологические операции, как ковка, штамповка, горячая прокатка слитков, сортового профиля, толстого и тонкого листа, труб из стали X17, не вызывают затруднений. Температурный интервал горячей деформации для этой стали составляет 1150-750 °С. Охлаждение производится на воздухе.

Сталь X17 обладает удовлетворительной свариваемостью. В качестве присадочного материала применяют электроды из стали X18H10B (и ей подобных) с обмазкой марки ЦЛ-11. Перед сваркой рекомендуется подогрев кромок до 200...300 °С. Сварные соединения из стали X17 в зоне термического влияния имеют низкую стойкость к МКК и общей коррозии. Для ее повышения рекомендуется проводить дополнительный отпуск изделия или детали либо местный нагрев сварного соединения до температур 740-800 °С с последующим охлаждением на воздухе. Если термообработка сварной конструкции затруднительна, ее изготавливают клепаной.

Сталь ферритного класса 0X17T склонна к росту зерна при высоких температурах, что приводит к снижению ее пластичности и ударной вязкости при комнатной температуре. Поэтому горячую обработку сталей ферритного класса необходимо проводить при относительно низких температурах, когда собирательная рекристаллизация протекает замедленно. Рекомендуемый

температурный интервал горячей обработки (например, прокатки, прессования,ковки) стали 0X17T составляет 1000...700 °С. При прокатке тяжелых слитков температура нагрева стали может быть повышена до 1050...1100 °С.

Сталь 0X17T обладает удовлетворительной свариваемостью всеми видами сварки, но сварные соединения имеют низкую ударную вязкость из-за значительного роста зерна.

Не рекомендуется осуществлять холодную пластическую деформацию (штамповка, вальцовка) сварных соединений из толстолистовой стали 0X17T. Если все же это необходимо, то для повышения вязкости металла проводят низкотемпературный подогрев до 150...250 °С, то есть выше порога хладноломкости.

1.6.3 Мартенсито-ферритные и мартенситные хромоникелевые стали 1X17H2, 2X17H2, 17X15H3M и 15X16H2M

В зависимости от соотношения феррито- и аустенитообразующих элементов сталь 1X17H2 может относиться к мартенситному либо к мартенсито-ферритному классам. Она обладает повышенным содержанием Cr, вследствие чего имеет высокую коррозионную стойкость. Проведение закалки с низким или высоким отпуском обеспечивает высокую прочность стали 1X17H2. Таким образом, эта сталь является коррозионностойкой и высокопрочной, что определяет ее широкое применение в различных отраслях промышленности. Для еще большего увеличения прочности и получения однородной структуры сталь 1X17H2 подвергается закалке с температур 1000...1050 °С. Закалочная среда при этом зависит от сечения обрабатываемого изделия. Высокие прочностные свойства и значительная коррозионная стойкость стали 1X17H2 обеспечиваются отпуском при 275...350 °С. При более высоких температурах отпуска (650...680 °С) прочность стали снижается, а пластичность и ударная вязкость повышаются. Вид отпуска на коррозионную стойкость стали 1X17H2 практически не влияет.

После закалки в стали 1X17H2 присутствует остаточный аустенит. Его количество возрастает при увеличении температуры закалки. Чтобы обеспечить в этом случае еще больший прирост прочности и твердости, проводят дополнительную обработку стали холодом при температуре минус 70 °С. Такая обработка способствует превращению остаточного аустенита в мартенсит.

Наибольшую пластичность сталь 1X17H2 приобретает после высокого отпуска при температурах 670...680 °С. Не рекомендуется проводить отпуск при 400...550 °С, так как он снижает коррозионную стойкость стали и ее ударную вязкость.

После нагрева на 800, 900, 1000 и 1300 °С с непродолжительной выдержкой и последующим быстрым охлаждением сталь 1X17H2 склонна к МКК в кипящем сернокислом растворе медного купороса. На образцах стали, прошедших, кроме нагрева, дальнейший отпуск при 400, 500 и 600 °С, в той же коррозионной среде обнаруживается структурно-избирательная коррозия. Причем саморастворению подвержен исключительно мартенсит при практически полном сохранении ферритной составляющей структуры. В случае, когда в стали наблюдается повышенное содержание ферритной составляющей, рекомендуется перед началом горячей пластической деформации применять температуру нагрева 1130...1150 °С. В целом сталь 1X17H2 удовлетворительно деформируется в горячем состоянии. Она также сваривается любым видом сварки. Если изделие из стали 1X17H2 планируется эксплуатировать в коррозионных средах, необходимо проводить высокий отпуск при температурах 680...700 °С с последующим охлаждением на воздухе. Аналогичные стали с более высоким содержанием С, например, сталь 2X17H2, обладают большей прочностью и практически не имеют в своей структуре ферритной фазы. Сталь 2X17H2 применяется для изготовления подвижных и высоконагруженных деталей, испытывающих воздействие ударных нагрузок и работающих на истирание. Сварку этой стали обычно проводят аргодуговым методом.

Мартенситные стали типа 17X15H3M и 15X16H2M пользуются в качестве теплостойких при температурах до 500 °С. Они обладают более высокой пластичностью при проведении горячей деформации, поскольку имеют в своем составе меньше Сг, и в области высоких температур в них формируется чисто аустенитная структура. Наличие в стали 15X16H2M около 16 % Сг и 1 % Мо придает ей значительную коррозионную стойкость в морском и тропическом климатах.

Стали 17X15H3M и 15X16H2M подвергают закалке с температур 930...980 °С и 1050 °С соответственно, а отпускают при 450 °С, что снижает их пластичность, ударную вязкость и повышает прочность и твердость. Отпуск, проведенный при 590...650 °С, также уменьшает пластичность и ударную вязкость этих сталей, однако при этом из-за отпуска мартенсита снижаются прочность и твердость.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Дайте характеристику сталей феррито-перлитного, мартенсито-ферритного и переходного классов.*
- 2. Как влияют хром и никель на значение электродного потенциала сталей, а также на коррозионную стойкость?*
- 3. Как влияют режимы термической обработки на свойства феррито-перлитных и мартенсито-ферритных сталей?*
- 4. Область применения сталей данных классов.*

1.7 Коррозионностойкие стали других классов. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

1.7.1 Высокохромистые стали ферритного класса (на примере сталей X25T и X28)

Стали, которые содержат 25 и 28 % Сг, называют однофазными сталями ферритного класса. Они имеют высокую склонность к росту зерна при нагреве в области температур > 900 °С и значительную чувствительность к

475°-ной хрупкости. Поскольку стали этого класса не подвержены фазовым превращениям, хрупкость при комнатной температуре, обусловленная ростом зерна, не устраняется термообработкой. Эти факторы вызывают определенные трудности при производстве толстого листа из сталей типа X25T и X28. Его холодная пластическая деформация при разрезке на гильотинных ножницах приводит к образованию в металле трещин и сколов. Порог хладноломкости сталей 0X17T, X25T и X28 находится в области комнатных температур, вследствие чего их переработку необходимо проводить в подогретом состоянии при температурах до 100 °С и выше. В этом случае стали переходят в вязкое состояние и становятся технологичными. Однако осуществление такой технологии связано с необходимостью использования специального оборудования для подогрева стали и поддержания повышенной температуры при ее переработке.

Рост зерна при высоких температурах в сталях ферритного класса эффективно блокируется путем введения в них добавок таких элементов, как Са и Zr (по 0,2 %), В (0,05 %). Ударная вязкость, тем не менее, остается низкой, хотя показатели прочности и пластичности достаточно высоки и составляют, например, для стали X28 $\sigma_B = 555 - 585$ МПа и $\delta = 27 - 30$ %. Порог хладноломкости сталей лежит в области комнатных температур. Снизить его до минус 60 °С и увеличить ударную вязкость позволяет лишь применение высокого вакуума при выплавке и обеспечение очень низкого содержания С в стали.

Легирование стали N тормозит рост зерна при высоких температурах, однако, без существенного увеличения ударной вязкости. N принято вводить в сталь в количестве 1/75 - 1/100 от содержания Cr, так как в этом случае зерно измельчается в литом состоянии за счет модифицирующего действия нитридов хрома. Ограничение роста зерна при высоких температурах в деформированной стали связано с образованием аустенита по границам зерен феррита. Для этого в сталь вводят 1 - 2 % Ni. N в системе Fe-Cr, подобно C, смещает границу γ -фазы в сторону более высокого содержания Cr. Как N, так и

С имеют малые атомные радиусы и образуют твердые растворы внедрения. Их растворимость в феррите ниже, чем в аустените, вследствие чего в высокохромистых сталях присутствуют, как правило, карбиды и нитриды Cr. Легирование стали X28, содержащей N, 1,5 % Ni повышает ее прочность и особенно ударную вязкость, значения которой тем больше, чем значительнее суммарное содержание N и Ni. Однако высокая ударная вязкость сохраняется только при условии проведения предварительной закалки стали с относительно невысоких температур. В случае высокотемпературных закалки и отпуска (при 700...800 °С) ударная вязкость резко снижается.

При нагреве сталей X28 и X28H, содержащей N, до 900-1000 °С их микроструктуры практически не различаются. Если нагрев усиливать до 1100 °С и выше, то в сталях образуется некоторое количество аустенита, который нестабилен и склонен к мартенситному превращению в ходе последующего охлаждения.

Аустенит в высокохромистых сталях при нагреве образуется также при введении в них Mn, Ni, N, C. Высокохромистые стали полуферритного и ферритного классов (например, X17T, 1X18H9T, X18H12M3, X28A, X28HA, X28) благодаря значительной пластичности можно прокатывать при пониженных температурах.

Стали X25T и X28 являются окалиностойкими, и их используют для изготовления печной арматуры, цементационных ящиков и других металлоконструкций, эксплуатирующихся в газовых средах при температурах до 900...1100 °С. Следует иметь в виду, что стойкость этих сталей к газовой коррозии сохраняется только в случае действия на металл минимальных постоянных или переменных механических нагрузок. Высокохромистые стали, кроме того, обладают значительной стойкостью в коррозионных средах, содержащих сероводород и сернистый ангидрид, при высоких температурах. Стали этой группы, содержащие 25 - 28 % Cr, проявляют склонность к МКК аналогично сталям с 17 % Cr при высоких скоростях охлаждения с температур > 950 °С, что связано с выделением карбидов и обеднением границ зерен

Cr. Стимулирующее влияние оказывает также образование при определенном составе стали некоторого количества мартенсита по границам зерен. Для предотвращения МКК в стали вводят Ti в количестве $> 5 \times \% \text{C}$ или Nb в количестве $> 10 \times \% \text{C}$. В случае изготовления из высокохромистых сталей, не содержащих Ti и Nb, сварной аппаратуры, эксплуатирующейся в жестких коррозионных средах, ее подвергают дополнительному отжигу при $760 \dots 780^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением в воде или на воздухе. При этом вследствие диффузионных процессов выравнивается концентрация Cr в зерне и сопротивление стали МКК повышается.

Стали 0X17T и X25T, стабилизированные Ti и Nb, при непродолжительном высокотемпературном нагреве (например, в ходе сварки) не теряют стойкость к МКК, однако их механические свойства ухудшаются из-за роста зерна в зоне сварного соединения при нагреве. Порог хладноломкости сдвигается в область положительных температур. Термический цикл сварки ухудшает пластичность, которая достигается при прокатке толстого листа стали при пониженных температурах. Хрупкость сталей типа X28 связана также с присутствием в них продуктов распада аустенита, который образуется из карбидов и карбонитридов при высоких температурах.

При нагреве высокохромистых сталей до $450 \dots 520^\circ\text{C}$ проявляется один из их основных недостатков - склонность к охрупчиванию. Это явление в научно-технической литературе носит название 475° -ной хрупкости. Она проявляется значительно сильнее у сталей, содержащих 25 - 30 % Cr, чем у сталей с 17 - 18 % Cr. При этом существенно изменяются физико-механические свойства сталей: снижаются ударная вязкость, относительное удлинение, электросопротивление; повышаются твердость и коэрцитивная сила.

Причины 475° -ной хрупкости, в настоящее время, еще недостаточно изучены. К наиболее популярным версиям о природе этого явления относятся гипотезы об упорядочении твердого раствора в характерном интервале температур и о расслоении железохромистых твердых растворов. Методом рентгенофазового анализа показано, что в стали с 27 % Cr после выдержки

при 482 °C образуются комплексы, богатые Cr. Они имеют химическое сродство с матрицей (когерентно связаны с ней), ОЦК решетку с параметром $a = 2,878 \text{ \AA}$, что соответствует сплаву, содержащему 70 % Cr и 30 % Fe. Формирование богатых Cr комплексов не соответствует состоянию предвыделения α -фазы в сплаве, так как она образуется при более высоких температурах вследствие дендритной ликвации при затвердевании.

Склонность сталей типа X25T к 475 °-ной хрупкости обуславливает необходимость избегать характерных температур при производстве толстого листа и при эксплуатации сталей в узлах и аппаратах, работающих в соответствующих условиях. Следует иметь в виду, что 475 °-ная хрупкость высокохромистых сталей обратима и их нагрев до 780...800 °C с последующим быстрым охлаждением в воде восстанавливает запас пластичности и ударную вязкость. Хрупкость же, связанная с крупнозернистой структурой стали, повторной термообработкой не устраняется.

Горячую деформацию (прокатку, штамповку, ковку) сталей X25T и X28 следует проводить при относительно низких температурах (1000...700 °C), что исключает собирательную рекристаллизацию. Для осуществления холодной гибки и вальцовки толстого листа может не хватить запасов пластичности и вязкости стали, поэтому с целью предотвращения трещинообразования рекомендуется применять местный или общий подогрев металла до температур $> 100 \text{ °C}$, при которых стали переходят в вязкое состояние.

Стали X25T и X28 имеют удовлетворительную свариваемость. Максимальным запасом пластичности и наибольшей коррозионной стойкостью обладают сварные соединения из этих сталей, выполненные с помощью электродов из аустенито-ферритной стали. Например, часто используют электроды из стали X25H13 с покрытиями ЭЗБ или электроды из феррито-аустенитных сталей X28H4A и X25H5B с покрытиями ЭНТУ-3 или Ф-1.

Основной металл и сварные соединения из стали X25T отличаются удовлетворительной стойкостью к МКК. В то же время, сварные соединения из стали X28 и других сталей, не стабилизированных Ti и Nb (например,

X28A и X28AH), склонны к МКК. Однако в газовых средах при температурах выше 800 °С эти стали имеют значительную коррозионную стойкость.

1.7.2 Хромоникелевые коррозионностойкие стали

Ni как легирующий элемент играет очень важную роль в коррозионно-стойких сталях. Он практически не подвержен коррозионному воздействию воды и водных растворов солей. Сам по себе и в составе сплавов на основе Fe этот металл обладает повышенной сопротивляемостью воздействию серной кислоты невысоких концентраций. Благодаря данному свойству Ni были разработаны стали, имеющие высокую коррозионную стойкость в серной и фосфорной кислотах различных концентраций при повышенных температурах, что позволило создать новые процессы производства ряда продуктов в химической и нефтехимической промышленности.

Легирование Ni нержавеющей сталей мартенситного класса, содержащих (12 - 14) % Cr, или сталей полуферритного класса с (15 - 17) % Cr в количестве (2 – 4) % существенно улучшает их механические свойства и увеличивает коррозионную стойкость. В качестве примера можно привести стали, разработанные на основе стали X13, которые содержат до 3 % Ni, и сталь X17H2. Они имеют большую пластичность и вязкость, чем хромистые стали.

На рисунке 14 приведены диаграммы состояния стали с 18 % Cr после введения в нее 2; 4; 8 и 12 % Ni, которые позволяют наглядно проследить влияние этого элемента на структуру. При наличии в стали 2% Ni в зависимости от содержания в ней C после охлаждения на воздухе с высоких температур могут формироваться мартенсито-ферритная, мартенситная и мартенсито-карбидная структуры.

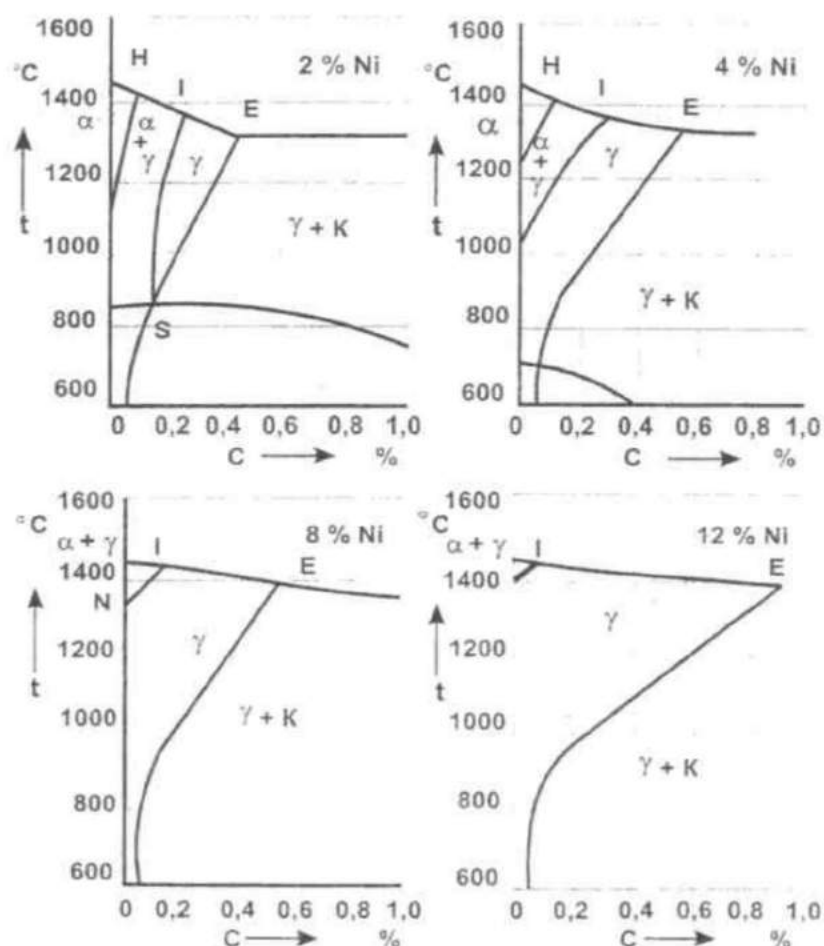


Рисунок 14 - Диаграммы состояния стали, содержащей 18 % Cr и 2; 4; .8 и 12%Ni

При легировании стали 4 % Ni область фаз $\alpha + \gamma$ сдвигается в сторону более высоких температур нагрева, вследствие чего мартенсито-ферритную структуру такой стали можно получить только после закалки с температур более 1100...1150 °C (при содержании C менее 0,1 %), которые обычно не применяют, введение Ni в сталь снижает значение критической точки A₁ и уменьшает содержание C в эвтектоидной структуре.

В случае легирования 8 и 12 % Ni сталь переходит в аустенитный или аустенито-карбидный классы в зависимости от содержания в ней C.

Для внесения изменений в диаграммы состояния при выплавке промышленных хромоникелевых нержавеющей сталей в них вводят такие элементы, как Mn, N, Si, Al.

Нагрев стали с 8 % Ni до температур, лежащих выше предела растворимости C, то есть выше линии SE, с последующим быстрым охлаждением позволяет получить структуру аустенита, в то время как при содержании в стали около 4 % Ni добиться фиксации аустенита таким путем невозможно. В сталях такого состава, как правило, присутствуют продукты превращения аустенита (в основном мартенсит) и небольшое количество остаточного аустенита. Достичь устойчивости аустенита можно, легируя сталь большими количествами (13-15 %) Ni. При этом в ней не происходит мартенситное превращение даже в случае холодной пластической деформации.

При повышении содержания Ni в прошедших термообработку сталях этой группы, содержащих 18 % Cr, существенно изменяются их физико-механические свойства. Например, в случае наличия более 6 % Ni резко снижается намагниченность насыщения и увеличивается пластичность стали.

На рисунке 15 представлена структурная диаграмма, позволяющая ориентировочно определять структурные составляющие в литой хромоникелевой стали и содержание α и γ -фаз, если известен ее химический состав. По оси абсцисс откладывается значение так называемого эквивалента Cr, представляющего собой следующую сумму: $\% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1,5 \times \% \text{Si} + 0,5 \times \% \text{No}$. По оси ординат – эквивалент Ni, который равен сумме: $\% \text{Ni} + 30 \times \% \text{C} + 0,5 \times \% \text{Mn}$. Далее в найденных точках восстанавливаются перпендикуляры к соответствующим осям. Точка пересечения перпендикуляров будет находиться в области структурной диаграммы, включающей составляющие структуры, которые характерны для стали данного химического состава. Кроме того, становится найденным ориентировочное количество феррита или другой соответствующей структуры в стали.

При повышении в сталях этой группы содержания Cr и Ni (около 5-8 %) они переходят в феррито-аустенитный класс. К таким сталям относятся двухфазные кислотостойкие нержавеющие стали марок 0X22H6T, X21H5T, 0X21H6Б, 0X21H6M2T и 0X18Г8H2T.

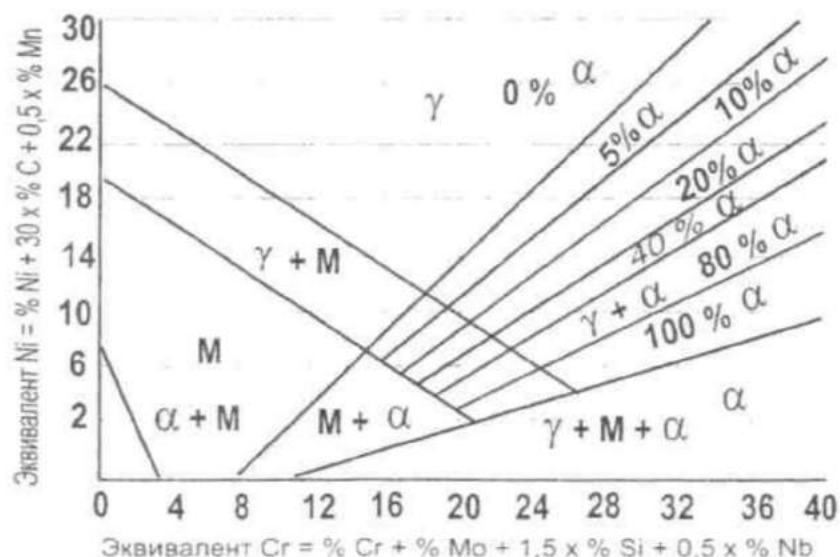


Рисунок 15 - Структурная диаграмма для определения фазового состава хромоникелевых нержавеющей сталей

В области температур 1100 °C и выше сплавы типа Fe-Cr-Ni в зависимости от содержания в них компонентов представляют собой либо однородные α - или γ -твердые растворы, либо смешанные $\alpha + \gamma$ - твердые растворы. На соотношение α - и γ -фаз оказывает влияние количество Mo и Si в стали.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите основные свойства высокохромистых сталей ферритного класса. Область их применения.
2. Свойства и область применения хромоникелевых коррозионностойких сталей.
3. Как пользоваться структурной диаграммой для определения фазового состава хромоникелевых нержавеющей сталей?

1.8 Коррозионностойкие стали специального назначения

1.8.1 Коррозионностойкие стали повышенной прочности. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

Принципиальное отличие феррито-аустенитных сталей от сталей типа 08X13, 1X13, X17H12, стали переходного класса X17H10 заключается в том, что из-за более высокого содержания в них Cr аустенит устойчив к фазовому превращению $\gamma \rightarrow \alpha_1$ при комнатной и более низких температурах. Кроме того, количество α -фазы в этих сталях велико.

Пластичность обыкновенных аустенитных сталей типа X18H9T при высоких температурах понижается при наличии α -фазы. Поэтому важно установить предельно допустимое содержание аустенита в этих условиях. Другими словами, необходимо знать соотношение α - и γ -фаз, при котором не снижались бы технические свойства сталей при горячей пластической деформации (например, при ковке или прокатке крупных слитков, при прокатке слэбов на лист на непрерывных станах, при изготовлении труб методом прошивки).

На рисунке 16 показано схематически изменение пластичности стали при высоких температурах в зависимости от соотношения в ней феррита и аустенита. Если преобладает α -фаза (феррито-аустенитные стали) или, наоборот, γ -фаза (некоторые аустенитные хромоникелевые стали), то пластичность достаточно велика и горячая пластическая деформация не сопровождается образованием трещин, рванин, плен и других характерных дефектов металла. Схема не дает информации об изменениях в стали, которые могут происходить при колебаниях температуры. В частности, возможно количественное изменение в соотношении фаз. Тем не менее, она позволяет установить температурно-деформационный режим пластического деформирования стали в случае, когда известна температурная зависимость соотношения основных фаз. При определенном соотношении α - и γ -фаз, когда количество той или другой из них превышает 20-25 % при температуре деформирования, пластичность стали уменьшается. Это может вызвать образование характер-

ных дефектов стали, так как условия горячей пластической деформации весьма жестки.

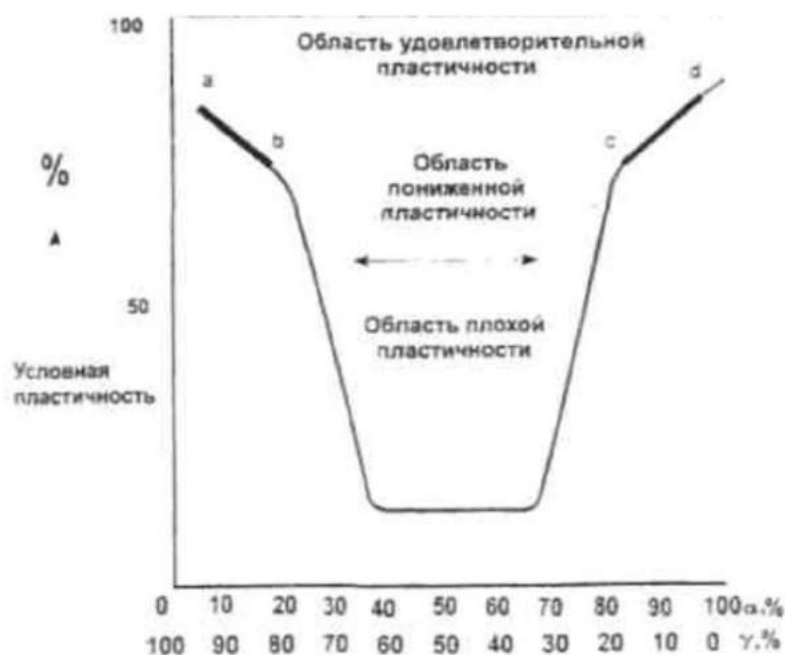


Рисунок 16 - Схема влияния соотношения феррита и аустенита на технологическую пластичность стали при высоких температурах

Сталь X18H9T при содержании в ней α -фазы в количестве 40-45 % имеет низкую пластичность при высоких температурах. При прокатке на непрерывных или трубопрошивных станах в такой стали образуются надрывы или глубокие обширные рванины. Это обусловлено разным сопротивлением деформации феррита и аустенита.

Если в стали X18H9T содержится 40-50 % γ -фазы, то по сравнению с высокохромистыми ферритными сталями она обладает более высокой пластичностью при температурах, равных или ниже комнатной. В случае сварных конструкций увеличивается вязкость основного металла и металла сварных соединений.

Двухфазные стали феррито-аустенитного класса обладают достаточно высокой пластичностью, если при температуре нагрева под горячую обработку в их структуре остаётся не более 8-10 % аустенита, а при температуре

окончания пластической деформации количество γ -фазы не превышает 25 - 30 %. Это возможно только при определенных количествах Cr, Ni и других элементов в стали, а также при выборе соответствующего режима деформации.

Феррито-аустенитные стали 0X21H6M2T, 0X21H6Б и 0X18Г8Н2Т имеют высокие пределы текучести и прочности при удовлетворительных пластичности и ударной вязкости. Они обладают высокой коррозионной стойкостью и хорошей свариваемостью.

Стабильность механических свойств двухфазных сталей феррито-аустенитного класса обеспечивается узкими пределами содержания основных элементов и их соотношением, которое определяет соотношение α - и γ -фаз в структуре.

Стали типа 0X22H5T, X17H13M2T и 0X21H6M2T обладают высокой коррозионной стойкостью и могут быть использованы для замены ими хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей типа X18H10T и X17H13M2T.

Двухфазная феррито-аустенитная сталь 0X21H6Б, содержащая Nb, отличается от аналогичных сталей, легированных Ti, тем, что она обладает более высокой стойкостью к ножевой коррозии в 65 % - ном растворе HNO_3 при повышенных температурах.

Охрупчивание двухфазных феррито-аустенитных сталей чаще всего объясняют образованием в области 450...500 °С мелкодисперсных интерметаллидных фаз, богатых Ti. Поэтому Ti рекомендуется исключать из состава сталей, так как этот металл повышает склонность к охрупчиванию и не увеличивает сопротивляемость сталей МКК.

После нагрева до 600...800 °С стали данного класса подвержены охрупчиванию вследствие выделения из феррита σ -фазы.

Хромомарганцевая феррито-аустенитная сталь X18Г8Н2Т достаточно стабильна и имеет удовлетворительную пластичность и малую склонность к охрупчиванию.

При повышении содержания Cr и уменьшении количества Mn у хромо-марганцевоникелевых двухфазных сталей наблюдается значительный разброс по механическим свойствам и увеличивается склонность к охрупчиванию, что связано с изменением соотношения α - и γ -фаз.

Изменение механических свойств этих сталей в зависимости от температуры закалки обусловлено изменением соотношения феррита и аустенита в структуре.

Стали, содержащие 18-20 % Cr, 2% Ni и 8 % Mn, имеют наиболее благоприятное сочетание показателей прочности, пластичности и ударной вязкости.

Сталь 0X18Г8Н2Т по коррозионной стойкости в горячей и кипящей 10-50 %-ной HNO_3 аналогична стали 0X18Н10Т. Ее применяют для производства химической аппаратуры вместо стали X18Н10Т. Сталь 0X18Г8Н2Т отличается высокой технологичностью, а также стабильными механическими свойствами.

Нержавеющие стали переходного класса могут быть существенно упрочнены за счет процессов, протекающих в твердом растворе в ходе термической обработки (например, двукратном отпуске при определенных температурах или при обработке холодом). Это имеет большое практическое значение для их промышленного использования.

Стабильность γ -фазы в сталях переходного класса зависит от степени легированности твердого раствора.

Так, у стали X18Н9 температура M_n сильно зависит от содержания в ней C: увеличение его количества на 0,1 % снижает температуру M_n на 145...165 °C.

Образование карбидов типа Cr_{23}C_6 в ходе высокого отпуска этой стали и обеднение твердого раствора γ -Cr способствуют значительному повышению точки M_n .

Стабильность γ -фазы возрастает и с увеличением содержания в стали Ni: значения M_n при этом снижаются до минус 196 °C и ниже.

Нержавеющая аустенитная сталь X18H10 отличается твердым раствором высокой стабильности. Он не испытывает мартенситного превращения при охлаждении вплоть до температур жидкого N (минус 196 °C). Однако в этой стали мартенситное превращение может происходить при холодной пластической деформации.

Влиять на устойчивость γ -твердого раствора можно, изменяя химически состав стали. При этом устойчивость аустенита и степень упрочнения нержавеющей стали переходного класса зависят, прежде всего, от содержания C, Ni и Mn, которое обуславливает мартенситное превращение, а также от количества Al, Ti и некоторых других элементов, вводимых в сталь для обеспечения процесса ее дисперсионного твердения.

Характерной особенностью сталей переходного класса является то, что после закалки они имеют аустенитную или аустенито-ферритную структуры, претерпевающие мартенситное превращение после дополнительного отпуска, обработки холодом или холодной пластической деформации.

Стали переходного класса подвержены упрочнению путем двукратного отпуска, обработки холодом с последующим отпуском, холодной пластической деформации, также сопровождающейся последующим отпуском. В последнем случае отпуск проводят непосредственно после закалки с температур, обеспечивающих получение менее устойчивого аустенита.

Для повышения пластичности и конструкционной прочности сталей переходного класса их старение осуществляют при температурах выше 750 °C. При упрочняющей термической обработке этих сталей необходимо учитывать степень стабильности остаточного аустенита.

Если стальные изделия хранятся или эксплуатируются на холоде, важно избегать дополнительного мартенситного превращения в металле и изменения размеров деталей. С этой целью рекомендуется после закалки и упрочняющей термической обработки проводить обработку холодом при минус 70 °C.

Стали переходного класса широко используют в авиационной промышленности для изготовления наружной обшивки и отдельных деталей самолетов и ракет. Из них также производят пилы для деревообрабатывающей промышленности, детали насосов, подшипники, ножи.

Наиболее широкое применение находят стали типа X17H7Ю, X15H9Ю, X17H5MЗД. Первые две стали распространены в химической и авиационной промышленности. Из них изготавливают диски распиливающих сушилок для производства фосфорных минеральных удобрений, уплотняющие кольца саморазгружающихся сепараторов при производстве антибиотиков пенициллинового ряда, роторы и валы сверхцентрифуг, которые эксплуатируются в растворах $ZnCl_2$, а также пружины для работы в агрессивных средах.

Опыт показывает, что оптимальные механические свойства сталей переходного класса после старения следующие: $\sigma_B = 1200$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1100$ МПа, $\delta = 16$ %, $\psi = 60$ %. При производстве сталей переходного класса чрезвычайно важно соблюдать суженные пределы химического состава по основным легирующим элементам. Только при выполнении этого условия в стали образуется нестабильный аустенит, который в ходе дальнейшей термической обработки способствует формированию требуемого комплекса физико-механических свойств. Контроль фазового состава стали проводят в процессе плавки магнитным методом на отливаемых пробах.

К сталям переходного класса, в которых после высокотемпературной закалки образуется аустенит, а их упрочнение достигается отпуском с последующим старением или обработкой холодом с последующим старением, примыкают нержавеющие стали, имеющие мартенситную структуру после проведения высокотемпературного нагрева с последующим охлаждением. Эти стали подвержены дополнительному упрочнению после старения благодаря дальнейшему образованию мартенсита или выделению упрочняющих фаз. Температура мартенситного превращения таких сталей должна быть выше комнатной, так как это позволяет получать повышенные прочностные свойства уже при закалке вследствие протекания мартенситного превраще-

ния. Для обеспечения определённой степени мартенситного превращения при закалке нержавеющей мартенситные стали выплавляют с низким содержанием С, а иногда вводят в них Nb или Ti, которые способны связывать С в карбиды.

Широкое применение в промышленности находят стали переходного класса типа стали X16H6, которые обладают высокой прочностью при достаточном запасе пластичности. Их особенностью является пониженное содержание С, Cr и Ni по сравнению с аустенитными нержавеющей стали типа 18 - 8. Для стали X16H6 оптимальная температура нагрева перед закалкой составляет 1000 °С. При этом происходит полное растворение карбидов. Далее сталь охлаждают на воздухе или в воде.

Мартенситное превращение стали X16H6 протекает в ходе охлаждения до низких температур или при изотермической выдержке в интервале температур от -50 до -70 °С. С понижением температуры до минус 196 °С степень фазового превращения $\gamma \rightarrow \alpha_1$, не увеличивается.

Аустенизация данной стали при 975 °С и медленное охлаждение до 650-700 °С приводят к образованию карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ по границам зёрен и как следствие, к снижению ударной вязкости и коррозионной стойкости металла.

Сталь X16H6 имеет хорошую свариваемость, как в закалённом, так и в упрочнённом состоянии. При этом сварные соединения по прочности не уступают основному металлу.

После закалки с 1000 °С, обработки холодом и отпуска при 400 °С сталь X16H6 не подвержена МКК. После отпуска при температурах выше 400 °С коррозионная стойкость стали ухудшается.

Стали типа X16H6 обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью, вследствие чего используются в промышленности для изготовления деталей вентилях, эксплуатирующихся в атмосфере сероводорода, сернистого ангидрида, а также валов, насосов, рабочих колёс и т.п.

Высокопрочные нержавеющие стали аустенитного класса имеют $\sigma_{0,2} \geq 800$ МПа и упрочняются при проведении термической обработки.

Повышение $\sigma_{0,2}$ аустенитных нержавеющих сталей достигается двумя путями: дисперсионным твердением, когда в сталь вводят Ti и Al или V и N, или выделением σ -фазы из α -твёрдого раствора, которому сопутствует $\alpha \rightarrow \gamma_2$ превращение; упрочнением в результате выделения дисперсных карбидов (карбидное упрочнение).

Карбидное упрочнение, проводимое посредством дополнительного легирования V и некоторыми другими элементами, которые приводят к образованию термостойких карбидов без введения N, характерно для таких сталей, как 35X13H8Г9М2ФБ, 26X5H15Г8Ф, 45X5H12Г5Ф и т.п. Однако некоторые из них, имеющие повышенное содержание C и, соответственно, высокую прочность, не обладают достаточной пластичностью, ударной вязкостью и коррозионной стойкостью.

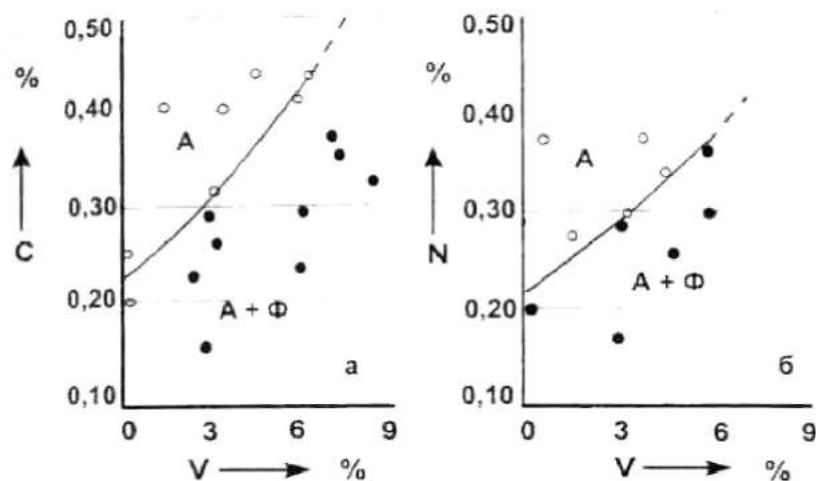


Рисунок 17 - Влияние C и V(а), N и V (б) на соотношение α - и γ -фаз в стали X17H4Г15 при 1180 °C

На рисунке 17 приведены графики зависимости положения границы аустенитной и аустенито-ферритной структур для стали X17H4Г15 после закалки с температуры 1180 °C от содержания C (от 0,02 до 0,43 %), N (от 0,015 до 0,45 %) и V (от 0,1 до 3,12 %).

При увеличении количества V в стали для получения аустенитной структуры необходимо повышать содержание C и N. Сталь X17H4Г15 без добавок V при наличии не менее 0,21 % C и N является аустенитной. При легировании 2 % V структура аустенита формируется в этой стали в случае возрастания содержания C и N до 0,42 и 0,38 % соответственно.

Уровень прочностных свойств аустенитных нержавеющей сталей после закалки находится в прямой зависимости от содержания в них C и N.

Сталь 25X17H4Г15АФ2 представляет собой немагнитный нержавеющей материал высокой прочности. Её $\sigma_{0,2} \geq 800$ МПа после проведения упрочняющей термической обработки. Сталь изготавливают в виде толстого листа, поковок и бандажей.

Некоторые нержавеющей стали с $\sigma_{0,2} \geq 400-450$ МПа имеют более низкое содержание C. Они отличаются высокой коррозионной стойкостью и повышенной сопротивляемостью МКК. Их поставляют потребителям в виде поковок и толстого листа.

1.8.2 Коррозионностойкие стали для высоко агрессивных сред. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

Оборудование и аппараты химической промышленности эксплуатируются, как правило, в высокоагрессивных средах (HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄) при температурах, приближающихся к температурам их кипения, в хлорпроизводных органических соединений и т.п. В подобных условиях стали типа 0X23H28M2T или 0X23H28M3Д3T обладают низкой коррозионной стойкостью.

Для изготовления химического оборудования широко используются никельмолибденовые и хромоникельмолибденовые сплавы. В России и странах СНГ распространены сплавы H70M28, H70M28Ф, X15H55M16B, X15H65M16B и др. За рубежом - сплавы, получившие следующие названия: хастеллой А, хастеллой В, хастеллой С, реманит НВ, реманит НС, корронель 220 и др.

Наибольшая коррозионная стойкость этих сплавов достигается в состоянии после закалки с 1050...1100 °С.

Одним из существенных недостатков некоторых из этих сплавов является их склонность к ножевой коррозии и к МКК. Ножевая коррозия проявляется у основания сварного шва на границе сплавления, МКК - в основном металле и в зоне термического влияния сварных соединений. Иногда МКК никельмолибденовых и хромоникельмолибденовых сплавов возникает в результате дополнительного нагрева закалённых сплавов в интервале критических температур (600...850 °С), которые создают благоприятные условия для распада пересыщенного твёрдого раствора.

Рассмотрим коррозионное поведение некоторых сплавов данного класса в различных условиях.

Сплав Н70М27 склонен к МКК уже после непродолжительной (0,25 ч) выдержки при критических температурах в 10 или 21 %-ном кипящем растворе НСl. Причинами его МКК являются упорядочение твёрдого раствора или образование двух интерметаллидных фаз, когерентно связанных с матрицей: фазы с тетрагональной решёткой (например, Ni_4Mo) и фазы с гексагональной решёткой (например, Ni_3Mo). Распад твёрдого раствора с образованием упорядоченной структуры и интерметаллических соединений приводит к резкому повышению прочности и твёрдости сплава и соответствующему снижению его пластичности и ударной вязкости.

После старения при 800 °С скорость коррозии сплава Н70М27 в кипящем растворе 10 %-ной НСl и его твёрдость имеют максимальные значения.

Склонность никельмолибденовых сплавов к ножевой коррозии и к МКК можно снизить термической обработкой, которая заключается в нагреве сварных соединений до 1050...1150 °С, выдержкой при этих температурах в течение 0,25 ч и последующим быстрым охлаждением.

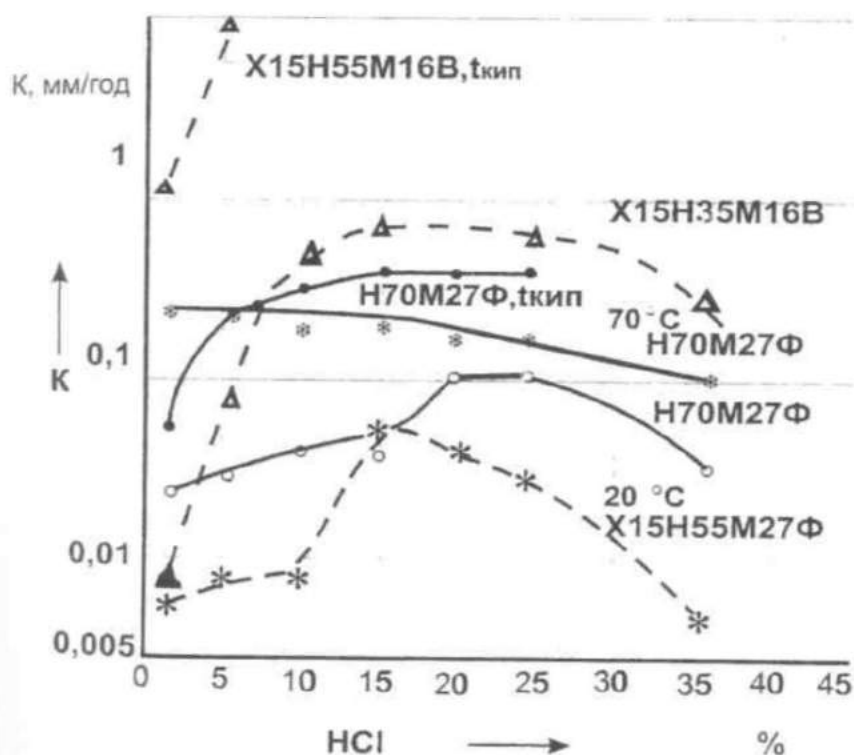


Рисунок 18 - Скорость коррозии некоторых никельмолибденовых и хромоникельмолибденовых сплавов в HCl различной концентрации при 20; 70 °C и температуре кипения

V , присутствующий в сплаве $H70M27$, существенно влияет на скорость общей коррозии, снижая её, и повышает сопротивляемость сплава ножевой коррозии и МКК. Так, в случае сплава $H70M27\Phi2$, содержащего около 2 % V , высокотемпературная коррозия вообще не происходит, а в сварных соединениях не проявляется и ножевая коррозия. Сплав $H70M27\Phi2$ также менее склонен к МКК по сравнению со сплавом $H70M27$. Однако старение сплава $H70M27\Phi2$ при 700...800 °C увеличивает его потери от коррозии в 10 % -ной кипящей HCl .

Кривые, приведенные ниже (рисунок 19), иллюстрируют скорость коррозии некоторых никельмолибденовых и хромоникельмолибденовых сплавов в растворах HCl и H_2SO_4 различных концентраций при 20 и 70 °C, а также при температуре кипения.

Сплавы Н70М27 и Н70М27Ф имеют высокую коррозионную стойкость в НСl при всех концентрациях и температурах, в то время как в Н₂SO₄ при её концентрациях не выше 50-60 % хорошая коррозионная стойкость сохраняется до температуры кипения, а при более высоких концентрациях - лишь до 70 °С.

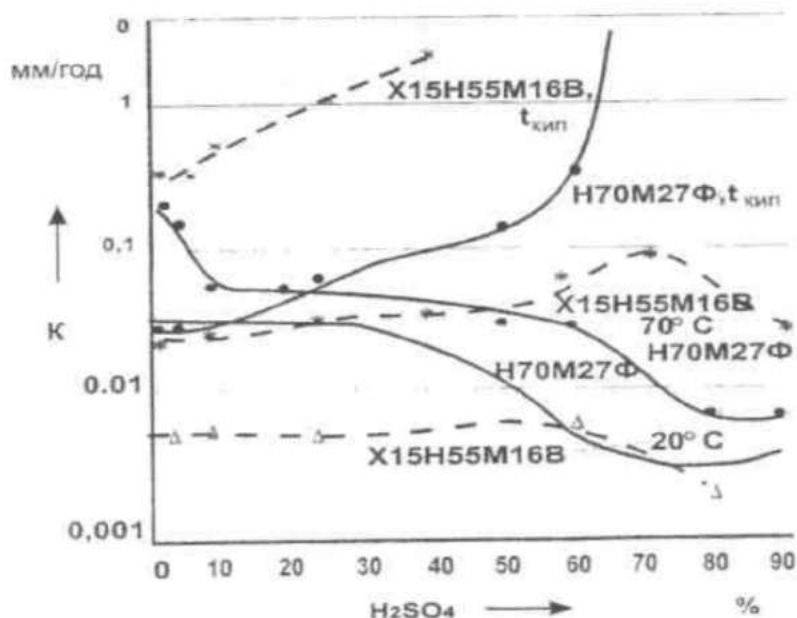


Рисунок 19 - Скорость коррозии сплавов Н70М27Ф и Х15Н55М16 в Н₂SO₄ различной концентрации при 20; 70 °С и температуре кипения

Хромоникельмолибденовый сплав Х15Н55М16В (сходный со сплавом хастеллой С) используют в окислительно-восстановительных средах (хлорпроизводные органических соединений), растворах гипохлоридов, хроматов, влажном хлоргазе, фторе (до 500 °С), фтористом водороде, агрессивных средах производства искусственного волокна. Наивысшей коррозионной стойкостью этот сплав обладает после закалки с 1150 °С в воде или на воздухе. Недостатком сплавов Х15Н55М16В и Н70М27Ф является склонность к МКК при воздействии некоторых агрессивных растворов.

Склонность сплавов Х15Н55М16В и Х15Н65М16В к МКК обычно оценивают методом кипячения образцов в 30 % - ном растворе Н₂SO₄ + 40 г/л Fe₂(SO₄)₃.

Склонность к МКК сплавов типа хастеллой С обусловлена образованием в результате отпуска тетрагональной σ -фазы, которая богата Мо и Сг, вследствие чего границы зёрен твёрдого раствора обедняются этими металлами. Находящийся в сплаве Si влияет на интенсивность выделения σ - фазы, а следовательно, и на склонность сплава к МКК.

При снижении содержания Si в сплавах типа X15H65M16B до 0,1 % значительно уменьшается температурный интервал нагрева и возрастает продолжительность выдержки, при которых проявляется склонность сплава к МКК. Так, при уменьшении в сплаве количества Si с 0,78 до 0,12 % продолжительность выдержки при 900 °С возрастает с 50 с до 0,5 ч, а температурный интервал нагрева сужается с 650...1150 до 725...950 °С в зависимости от его продолжительности. При дальнейшем снижении содержания Si до 0,09 % сплав X15H65M16B не проявляет склонности к МКК.

Следует иметь в виду, что коррозионная стойкость сплава X15H65M16B зависит от наличия в нём примеси Fe, количество которого должно быть минимальным (≤ 1 %). В случае, если в этом сплаве отсутствует Si, а содержание Fe менее 1 %, он обладает повышенной стойкостью к МКК. Сплав X15H65M16B отличается высокой сопротивляемостью коррозии в уксусной и муравьиной кислотах, окислительных средах, содержащих хлор-ионы.

Сплавы X15H65M16B, X15H55M16B и H70M28Ф являются труднодеформируемыми. Их показатели прочности в области высоких температур в 2 - 3 раза выше, чем сталей типа X18H10T и X17H13M3T, что необходимо учитывать при проведении горячей пластической деформации и выборе оборудования для обработки и изготовления изделий.

Сплавы H70M28Ф и X15H65M16B удовлетворительно свариваются аргонодуговой сваркой.

В заключение отметим, что большое количество Ni играет положительную роль в аустенитных сталях и сплавах, повышая коррозионную стойкость в сильноагрессивных средах. В то же время Ni увеличивает их склонность к МКК.

1.8.3 Литейные коррозионностойкие стали. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

В технике часто встречаются литые изделия. Это обусловлено тем, что некоторые сплавы (например, Fe-Si), имеющие высокую коррозионную стойкость, отличаются повышенной твёрдостью и хрупкостью во многих агрессивных средах и могут применяться только в литом состоянии. Так, усложнение узлов и деталей химического оборудования вызывает необходимость выпуска литья из нержавеющей сталей.

При разработке новых марок литых нержавеющей сталей стремятся снизить в них содержание Ni и, одновременно, повысить прочность и коррозионную стойкость посредством специального легирования.

Литые нержавеющей стали подвержены МКК, поэтому для её предупреждения их легируют Ti. Однако этот металл ухудшает литейные свойства стали и вызывает образование пор в отливках. Литейные свойства аустенитных сталей типа X18H9TЛ ниже, чем углеродистых.

Хромомарганцевые аустенитные стали (например, 1X18H4Г4Л и 2X18H4ГЛ) имеют лучшие литейные свойства, чем стали типа 18-8, поэтому их можно с успехом использовать вместо сталей 18-8 при условии равноценной коррозионной стойкости там, где требуются литые коррозионностойкие материалы.

Повышенную коррозионную стойкость в горячей H_2SO_4 имеет литейный высоколегированный сплав 0X28H55M8Д5Л. Литейные свойства таких сплавов лучше, чем сталей типа X18H9TЛ.

Введение в литейные сплавы Cu и Si увеличивает их жидкотекучесть.

Литейные сплавы повышенной прочности (0,05 % C; 18-20 % Cr; 9-12 % Ni; 1 % Mn ; 2,7-3,2 % Cu ; 3,0-5,0 % Si ; 0,75-1,20 % Nb) превосходят по коррозионной стойкости стали типа X18H9TЛ. Они также обладают высокой сопротивляемостью износу.

В растворах H_2SO_4 литые стали типа X18H18M6Д5C5 и X18H16M6Д1,5 имеют скорость коррозии менее $0,35 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. В HCl можно использовать сплав H65M28Д5, скорость коррозии которого составляет не более $0,6 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

В условиях абразивного износа в растворах H_2SO_4 , при температуре до 50°C рекомендуется применять сплавы повышенной твёрдости (46 - 55 HRC) и коррозионной стойкости (скорость коррозии не более $0,10\text{-}0,06 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$). К таким сплавам, например, относятся: H60M28C10, X15H55M16Д5C10 и H55M28Д5CЮ.

Хромистые литые стали, содержащие 17 - 25 % Cr, а также стали с добавками Mo и Ti имеют ферритную структуру и могут применяться в окислительных средах: природная атмосфера; кислые шахтные воды; растворы HNO_3 , CH_3COOH и т.д.

Значительное повышение коррозионной стойкости хромистой литой стали X28ТЛ в неокислительной среде (например, H_2SO_4) происходит при её катодном легировании присадкой 0,5 % Pd.

Сплавы системы Fe-Si, содержащие 14-18 % Si, широко используются в промышленности вследствие их высокой коррозионной стойкости в различных агрессивных средах. Причём коррозионная стойкость этих сплавов резко возрастает при наличии в их составе не менее 14,5 % Si. Данное количество Si соответствует составу интерметаллида Fe_3Si (14,3 % масс. Si), при котором в сплавах системы Fe-Si происходят процессы упорядочения.

Электрохимическое поведение сплавов Fe-Si, содержащих 8-20 % Si, в H_2SO_4 свидетельствует о том, что их коррозионная стойкость при наличии 16 % Si и более обуславливается образованием на поверхности пассивной плёнки SiO_2 . Плёнка, формирующаяся на сплавах с меньшим содержанием Si, состоит в основном из окислов Fe. Она становится устойчивой не сразу, а в течение некоторого промежутка времени. Поэтому вначале при попадании сплава в раствор H_2SO_4 скорость его коррозии довольно высока.

В целом коррозионная стойкость сплавов системы Fe - Si определяется наличием на поверхности плёнки SiO_2 , которая устойчива во многих агрес-

сивных средах. Исключением являются фтористоводородная кислота и концентрированные щёлочи.

Сплавы Fe-Si имеют очень высокую коррозионную стойкость в растворах H_2SO_4 вплоть до температур кипения. Так, их скорость коррозии в 40 %-ной H_2SO_4 не превышает 0,5 мм/год, а в 60 - 94 %-ной менее 0,025 мм/год. В HNO_3 сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, особенно когда раствор HNO_3 концентрированный, а температуры близки к температурам кипения. В случае H_3PO_4 сплавы системы Fe-Si стойки при любых концентрациях растворов и в широком интервале температур. Наименьшую стойкость эти сплавы имеют в растворах HCl. При легировании Mo (2-5 %) сплавов Fe-Si их коррозионная стойкость в горячей HCl увеличивается.

Железкремнистые сплавы используют для изготовления вентиляей, центробежных насосов (при перекачивании агрессивных жидкостей), теплообменников для процессов переработки агрессивных сред, аппаратуры для упаривания H_2SO_4 . Например, данные сплавы хорошо зарекомендовали себя в качестве материалов для труб диаметром 0,5 м, по которым протекал 95 %-ный раствор H_2SO_4 при температуре 285 °С, а температура продуктов горения, использовавшихся для подогрева труб, составляла около 590 С. Кроме того, сплавы Fe-Si стойки в упаривателях 60 - 95 %-ной H_2SO_4 при 200 °С.

Литейные сплавы системы Ni-Si-Cu (например, сплав, имеющий химический состав: 11-12 % Si; 3,0-4,5 % Cu; матрица -Ni; содержание примесей составляет: до 0,1 % Al; 0,1 % Mn; 0,15 % Fe; 0,1 % C) обладают высокой коррозионной стойкостью в H_2SO_4 до температур 170 °С.

1.8.4 Двухслойные коррозионностойкие стали и сплавы

Применение коррозионностойких сталей и сплавов для изготовления аппаратов и оборудования, работающих в агрессивных средах, существенно ограничивается их относительно высокой стоимостью и необходимостью расходования дефицитных цветных металлов. Поэтому их часто заменяют плакированными (или двухслойными) материалами, которые представляют со-

бой какую-либо основу (например, сталь качественная или обыкновенного качества, определённый сплав и т.п.), покрытую слоем коррозионностойкого металла, стали или сплава. Этот слой называют плакирующим покрытием. В качестве плакирующих покрытий используют высоколегированные стали и сплавы (X18H10T, X23H28M3ДЗТ, сплавы на основе Ni), а также цветные металлы (Ti, Ni и др.), для которых характерна высокая коррозионная стойкость.

Плакированные стали и сплавы позволяют экономить до 70 % высоколегированных сталей, сплавов и цветных металлов и в два-три раза увеличивать выпуск коррозионностойких материалов при неизменном ресурсе легирующих элементов. Так, стоимость двухслойных листов, плакированных нержавеющими сталями, на 30-60 % ниже, чем цельнометаллических, а двухслойных листов "сталь-Ni" составляет около 28 % стоимости листового Ni.

Толщина плакирующего покрытия составляет обычно 15-20 % от толщины двухслойного листа (как правило, 1 - 2 мм).

К плакированным сталям и сплавам предъявляют повышенные требования в отношении коррозионной стойкости: скорость их коррозии не должна составлять более 0,1 - 0,3 мм/год.

Плакирующее покрытие имеет, как правило, такую же коррозионную стойкость, как сам плакирующий материал.

Сварные соединения, выполненные из плакированных сталей и сплавов без нарушения технологии сварки, по коррозионной стойкости практически не отличаются от основного металла.

Важным преимуществом плакированных сталей и сплавов является то, что двухслойные листы могут иметь свойства, которые нельзя получить при изготовлении листа из одиночных стали и сплава. Например, двойной лист состава «сталь X18H10T-углеродистая сталь» менее подвержен коррозионному растрескиванию, чем плакирующая сталь X18H10T, так как трещины распространяются на границе с углеродистой сталью. На следующей далее

углеродистой стали наблюдаются локальные поражения небольшой глубины, которые не вызывают изменения механических свойств металла.

Другим характерным примером может служить плакирующее покрытие из ферритной высокохромистой стали X25T. Эта сталь во многих агрессивных средах по коррозионной стойкости идентична или даже превосходит хромоникелевые аустенитные стали. Однако сталь X25T имеет низкие пластичность и ударную вязкость, что существенно ограничивает область её применения. С другой стороны, двухслойные листы состава «сталь X17T-Ст. 3» и «сталь X25-Ст. 3» обладают высокими пластичностью ($\delta = 25-30 \%$) и ударной вязкостью ($a_n = 0,8-1,1 \text{ МДж/м}^2$). Сварные соединения из этих двухслойных сталей по пластичности не уступают основному металлу, а их ударная вязкость лишь немного ниже ($a_n = 0,71-0,79 \text{ МДж/м}^2$).

Плакирующие покрытия из стали X25T стойки (скорость коррозии составляет не более 0,1 мм/год) в 60 % -ной Na_2S , 50 % -ной HNO_3 , а из стали X17T – в 97 % -ной CH_3COOH .

Плакированные стали и сплавы используют для изготовления технологического оборудования многих отраслей промышленности (химическая, нефтехимическая, газовая, лесохимическая, металлургическая и др.), заменяя ими дорогостоящие коррозионностойкие металлы, стали и сплавы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Характеристика и область применения коррозионностойких сталей повышенной прочности.*
- 2. Коррозионностойкие стали для высоко агрессивных сред. Влияние легирующих добавок на их свойства.*
- 3. Характеристика литейных коррозионностойких сталей. Область применения.*
- 4. Применение двухслойных коррозионностойких сталей и сплавов. Приведите примеры подобных сталей.*

1.9 Коррозионностойкие сплавы и чугуны

1.9.1 Коррозионностойкие сплавы. Структура, свойства, термическая обработка и область применения

Среди коррозионностойких бинарных сплавов наиболее распространёнными в промышленности являются сплавы на основе Fe-Ni и Fe-Al.

1.9.1.1 Железоникелевые сплавы

Сплавы на основе Fe-Ni обладают особыми физическими свойствами, которые обуславливают специфику их применения в различных отраслях промышленности. Главные из этих свойств немагнитность (для сплавов, содержащих 35; 50 и 80 % Ni) и очень низкий коэффициент теплового расширения (особенно для сплавов типа инвар, в которых Ni около 30 %). Благодаря им железоникелевые сплавы, которые обычно не используются в качестве коррозионностойких материалов, но отличаются весьма высокой коррозионной стойкостью, находят применение в некоторых специальных производствах.

При введении Ni в Fe коррозионная стойкость сплавов увеличивается с возрастанием количества Ni в них. В сравнении с углеродистыми сталями эти сплавы имеют более высокую коррозионную стойкость в природной атмосфере, морской воде, а также в растворах солей, кислот и щелочей. Так, при циклическом нагружении в 5 % -ном растворе NaCl скорость коррозии сплавов Fe + 37 % Ni в 15-18 раз ниже, чем Fe. В 5-20 % -ных растворах H₂SO₄ при 60 и 80 °C с увеличением содержания Ni в сплавах наблюдается значительное снижение скорости их коррозии (особенно резкое при 27 % Ni).

В растворах щелочей коррозионная стойкость сплавов на Fe-основе также возрастает с увеличением количества Ni и становится очень высокой при его содержании 30 % и выше. При наличии 80 % Ni сплавы данного класса очень стойки в плавиковой кислоте.

Следует отметить, что на практике сплавы системы Fe - Ni применяют в качестве коррозионностойких материалов только в виде аустенитных никелевых чугунов.

1.9.1.2 Железоалюминиевые сплавы

Сплавы Fe с Al обладают высокой окислительной стойкостью, износостойкостью и твердостью. Характерными представителями таких сплавов являются альфенол (Fe + 16 % Al) и терменол (Fe + 16 % Al + 3 % Mo или V). Они стойки в сильно окислительных кислотах. Терменол более стоек к коррозии при испытаниях в камере с солевым разбрызгиванием, чем хромистая нержавеющая сталь типа X12. При этом для терменолола характерна равномерная коррозия, а для стали X12 - питтинговая.

В перегретом паре при 500 °C и давлении 10 МПа скорость коррозии сплава Fe + 12 % Al + 0,4 % Zr ниже по сравнению со сталью 20 и сравнима со скоростью коррозии нержавеющей стали 1X18H10T.

Главным недостатком сплавов системы Fe-Al является их низкая технологичность. Однако применение плавки в вакууме с последующим наложением атмосферы H₂ или He с раскислением путём введения C или тщательный контроль чистоты шихтовых материалов позволяют значительно повысить пластичность сплава. Другими словами, технологичность сплавов системы Fe-Al непосредственно зависит от качества технологии плавки.

В сплавах, содержащих 10 - 20 % Al, образуется сверхструктура с кристаллической решёткой типа Fe₃Al, имеющей более высокую пластичность, чем твёрдый раствор. Зная температурные интервалы, в которых происходит образование сверхструктуры, можно получить при прокатке таких сплавов ленты толщиной до 7,5 мкм.

Сплавы системы Fe-Al с улучшенными технологическими свойствами находят широкое применение в промышленности (например, в ядерной энергетике).

1.9.1.3 Сплавы «кремний—железо» и «кремний—никель»

Легирование железа или никеля кремнием сообщает им коррозионную стойкость в ряде сред, особенно в крепких неокислительных кислотах. Эти сплавы хрупкие и поэтому разрушаются при резких переменах температуры и при ударах. В этом отношении сплав Si-Ni лучше, чем сплавы Si-Fe. Их применяют только в виде отливок, без всякой последующей обработки, исключая шлифовки. Сплав Si-Ni с трудом подвергается обработке резанием. Твердость этого сплава тем выше, чем быстрее он охлажден примерно с 1025 °С.

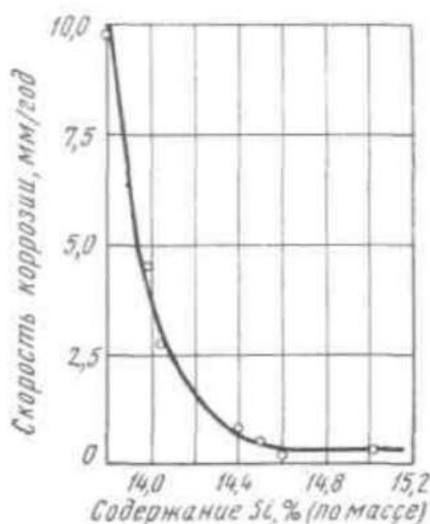


Рисунок 20 – Влияние легирования кремнием на коррозию в 10%-ной серной кислоте при 80 °С (Брайен)

Скорость коррозии сплавов Si-Fe в 10 %-ной H_2SO_4 при 80 °С в зависимости от содержания кремния показана на рисунке 20. Наилучшей стойкостью при минимальном содержании кремния обладают сплавы с 14,5 % Si. Именно столько кремния и содержат сплавы. Сплавы с никелем содержат 8,5-10 % Si, что с точки зрения коррозионной стойкости ниже оптимума, но механические свойства у них лучше, чем у сплавов с более высоким содержанием кремния. В таблице 2 приведены составы обоих сплавов.

Сплавы Si-Fe стойки в крепких кислотах, таких как H_2SO_4 , HNO_3 , $HgPO_4$

(чистая), а также в уксусной, муравьиной и молочной при всех концентрациях и температурах вплоть до кипения. Этот сплав также применяется для изготовления нерастворимых анодов при электролитическом получении меди и в системах катодной защиты. Его стойкость не удовлетворительна в галогенах, расплавленных щелочах, HCl , HF , H_3PO_4 , загрязненной HF , H_2SO_3 , FeCl_3 , гипохлоритах и царской водке. Сплав по отношению к Ni , Cu или углю аноден, а по отношению к Zn и Al катоден. В некоторых средах происходит перемена полярности. Хорошая стойкость в HCl получена при легировании сплава 14,5 % Si-Fe примерно 3 % Mo (1,5 мм/год в 30 % -ной HCl при 80 °C).

Таблица 3 - Состав промышленных сплавов Si-Fe и Si-Ni

Сплав	Содержание компонентов, %						
	Si	C	Mn	Fe	Cu	Cr	Co
Цюрайрон (Si-Fe)	14,5	0,85	0,65	-	-	-	-
Нормальный хастеллой D (Si-Ni)	8,5-10	0,12 (макс.)	0,5-1,25	2,0 (макс.)	2,4	1,0 (макс.)	1,5 (макс.)

Сплав Si-Ni стоек в H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4 (технической и чистой), в органических кислотах и растворах солей, имеющих кислую реакцию в широком интервале температур и концентраций. Он не применим в HNO_3 , HCl при повышенных температурах, а также в FeCl_3 .

Начальные скорости коррозии для обоих сплавов с кремнием значительно выше, чем установившиеся. Такое поведение обычно приписывают медленному образованию защитной пленки из окиси кремния (SiO_2). Скорости коррозии, указанные здесь и в литературе, установившиеся, полученные после выдержек сплавов в коррозионных средах различное время (от часов до недель). Конечные скорости в средах, для которых эти сплавы считают удовлетворительно стойкими, обычно находятся в пределах от 0,025 до 1,27 мм/год.

1.9.2 Коррозионная стойкость чугунов

Чугун - это сплав железа с углеродом, в котором содержание углерода больше 2,14 %.

Кроме углерода и железа, в сплаве присутствуют примеси: кремний, марганец, фосфор, сера и др. Эти примеси оказывают существенное влияние на формирование структуры сплава, а следовательно, и на механические, физические и другие свойства чугуна.

В зависимости от того, в какой форме присутствует углерод в сплавах, различают белые, серые, ковкие и высокопрочные чугуны. По химическому составу чугун делится на углеродистый и легированный:

Белыми называют чугуны в которых углерод находится в связанном состоянии в виде цементита Fe_3C . Эти чугуны, фазовые превращения которых протекают согласно диаграмме Fe-C, подразделяются на доэвтектические, эвтектический и заэвтектические. Из-за большого количества цементита белые чугуны имеют высокую твердость (HB 4500...5500 МПа), хрупкие и практически не поддаются обработке резанием, поэтому в качестве конструкционных материалов практически не применяются. Их можно применять для деталей от которых требуется высокая износостойкость поверхности. Например, изготавливают шары шаровой мельницы для размола руды и минералов.

Белые чугуны являются передельными и из них получают сталь и ковкий чугун.

Серыми называют чугуны, в которых углерод находится в свободном состоянии в виде пластинок графита. Графит образуется при очень малой скорости охлаждения, когда степень переохлаждения жидкой фазы невелика. В изломе эти чугуны имеют серый цвет. Механические свойства чугуна обусловлены его структурой, главным образом графитной составляющей, его количеством, формой и размерами включений. Графит имеет низкую прочность и его можно рассматривать как внутренние надрезы, нарушения сплошности металлической основы. С увеличением содержания углерода

больше выделений графита и меньше механическая прочность чугуна. Серый чугун плохо сопротивляется растяжению, хрупкий, но обладает хорошей жидкотекучестью, малой усадкой при кристаллизации, легко обрабатывается резанием, хорошими антифрикционными свойствами (графит выполняет роль смазки), поглощает вибрацию, малочувствителен к концентраторам напряжений (надрезам, выточкам).

Удельный вес серого чугуна колеблется в пределах $6,6...7,4 \text{ г/см}^3$ и зависит от количества углерода, степени графитизации и количественного соотношения структурных составляющих.

Серый чугун маркируется буквами СЧ после которых ставится число, показывающее гарантируемый предел прочности на растяжение в кгс/мм^2 (10^{-1} МПа).

Ферритные чугуны марок СЧ10, СЧ15, СЧ18 применяются для малоответственных деталей, испытывающих небольшие нагрузки. Например, фундаментные плиты, крышки, фланцы, рамы двигателей, компрессоров, шибера и заслонки печей, корпуса фильтров и масленок, маховики, корпуса редукторов, насосов, тормозные барабаны, диски сцепления и др.

Феррито-перлитные чугуны марок СЧ20, СЧ21, СЧ25 применяются для деталей, работающих при повышенных статических и динамических нагрузках. Например, головки цилиндров, поршни, втулки для поршневых колец паровых цилиндров, колеса центробежных насосов, станины станков, зубчатые колеса, диафрагмы, цилиндры низкого давления и выхлопные патрубки турбин.

Перлитные чугуны марок СЧ30, СЧ35, СЧ40, СЧ45 применяют для деталей, работающих при высоких нагрузках или в тяжелых условиях износа: зубчатые колеса, гильзы блоков цилиндров, распределительные валы и др. Мелкие разобщенные графитовые включения меньше снижают прочность чугунов. Измельчение графитовых включений достигается путем модифицирования жидкого чугуна ферросилицием или феррокальцием ($0,3...0,6 \%$ от массы шихты). Отливки из серого чугуна подвергают термической обработ-

ке: для снятия внутренних напряжений - отжиг I рода (560 °С), нормализацию или закалку с отпуском для повышения механических свойств и износостойкости. Для повышения износостойкости гильз цилиндров, распределительных валов и др. перлитные чугуны подвергают азотированию.

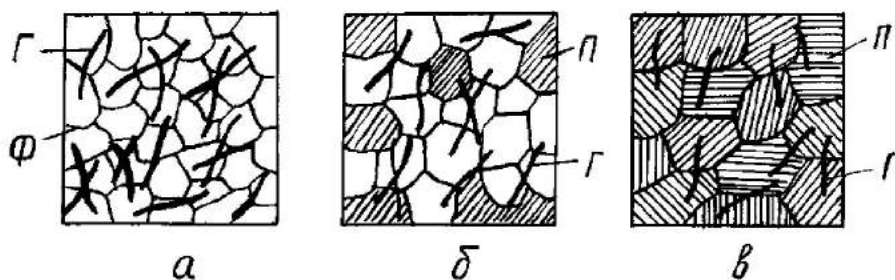


Рисунок 21 - Структура серых чугунов: а - на ферритной основе; б - на феррито-перлитной основе; в - на перлитной основе

Ковкими называют чугуны, в которых углерод находится в свободном состоянии в форме хлопьев. Такая форма графита и является основной причиной высоких прочностных и пластинчатых характеристик ковкого чугуна. Термин "ковкий чугун" является условным, поскольку изделия из него, так же как и из любого другого чугуна, изготавливают не ковкой, а путем литья, и указывает на повышенную пластичность по сравнению с серым чугуном. Состав ковкого чугуна выдерживается в довольно узких пределах: 2,4...2,9 % C; 1,0...1,6 % Si; 0,2...1,0 % Mn; до 0,18 % P и до 0,2 % S.

Невысокое содержание углерода в ковком чугуне необходимо по двум причинам. Во-первых, для получения высоких прочностных характеристик следует уменьшить количество графитовых включений. Во-вторых, необходимо избегать выделения пластинчатого графита при охлаждении отливок в форме (с этой же целью толщина стенки отливки не должна превышать 50 мм).

Ковкий чугун получают из белого путем отжига, который продолжается иногда до 5 суток. По структуре металлической основы, которая определяется режимом отжига, ковкие чугуны бывают ферритными и перлитными.

Отжиг на ферритные чугуны проводится по режиму 1, обеспечивающему графитизацию всех видов цемента белого чугуна.

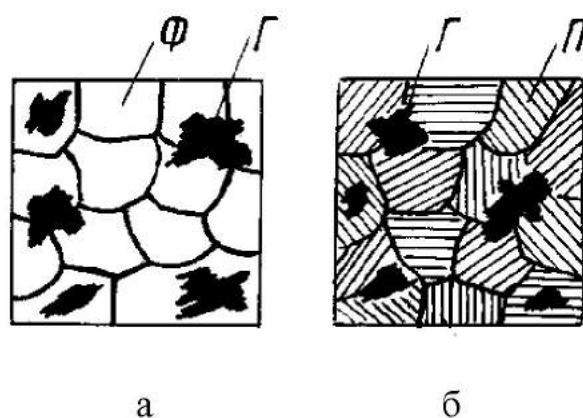


Рисунок 22 – Микроструктура ковких чугунов: а – ферритного; б - перлитного

Отливки из белого чугуна загружают в металлические ящики и засыпают песком или стальными стружками для защиты от окисления и медленно нагревают до температуры 950...1000 °С. В процессе продолжительной (10...15 ч) выдержки при такой температуре происходит первая стадия графитизации. Она состоит в распаде эвтектического и избыточного вторичного цементита. К концу первой стадии чугун состоит из аустенита и включений углерода отжига ($A + \Gamma$). Затем температуру медленно снижают до 720...740 °С. При этом происходит вторая стадия графитизации.

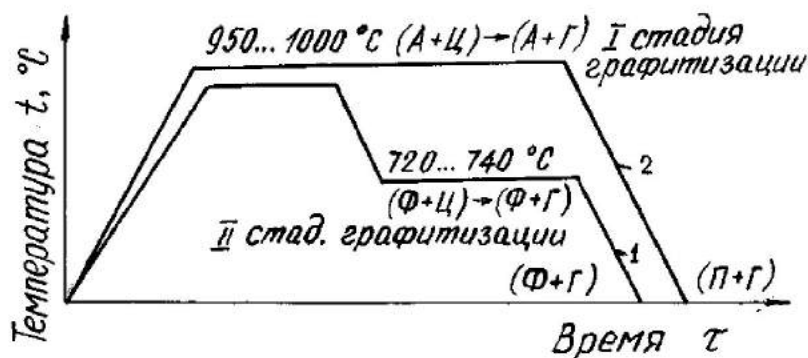
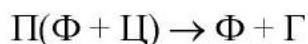


Рисунок 23 – Схема отжига белого чугуна на ковкий

В процессе выдержки (25...30 ч) распадается цементит перлита



и образуется ковкий чугун на ферритной основе.

Перлитный чугун получают отжигом, который проводят в окислительной среде по режиму 2. В этом случае увеличивают продолжительность первой стадии графитизации, после которой проводят непрерывное охлаждение отливок до 20 °С. Аустенит превращается в перлит ($\text{А} \rightarrow \text{П}$), а графит сохраняется в структуре. Получается ковкий чугун на перлитной основе.

Ковкие чугуны маркируются буквами КЧ, после которых ставятся числа показывающие гарантируемые предел прочности на растяжение в кгс/мм² (10⁻¹ МПа) и относительное удлинение в процентах. Марки ковкого чугуна:

КЧ-30-6; КЧ 35-10; КЧ 37-12 - ферритные;

КЧ 45-7; КЧ 60-3; КЧ 80-1,5 - перлитные.

Из этих чугунов изготавливают детали высокой прочности, работающие в тяжелых условиях износа, способные воспринимать ударные и знакопеременные нагрузки. Большая плотность отливок ковкого чугуна позволяет изготавливать детали водо- и газопроводных установок, корпуса вентиляей, кранов, задвижек.

Высокопрочными называют чугуны, в которых углерод находится в свободном состоянии в виде шаровидного графита. Их получают модифицированием магнием, который вводят в жидкий чугун в количестве 0,02...0,08%. Ввиду того, что модифицирование чистым магнием сопровождается значительным пироэффектом, применяют сплав магния с никелем.

Чугун после модифицирования имеет следующий химический состав: 3,0...3,6 % С; 1,1...1,9 % Si; 0,3...0,7 % Mn; до 0,02 % S и до 0,1 % P. По структуре металлической основы чугун может быть ферритным или перлитным.

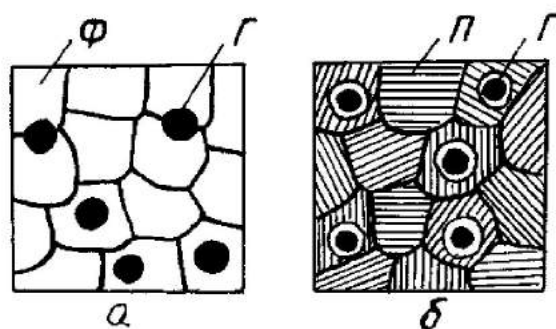


Рисунок 24 - Микроструктура высокопрочных чугунов:

а- ферритного; б- перлитного

Шаровидный графит - менее сильный концентратор напряжений, чем пластинчатый или хлопьевидный графит, и поэтому меньше снижает механические свойства металлической основы. Чугуны обладают высокой прочностью и некоторой пластичностью, сохраняют свою прочность до 500 °С (обычный чугун до 400 °С). Они маркируются буквами ВЧ, после которых ставится число, показывающее гарантируемый предел прочности на растяжение в кгс/мм² (10⁻¹ МПа). Марки высокопрочного чугуна:

ВЧ 38; ВЧ 42; ВЧ 50 - ферритные;

ВЧ 60, ВЧ 80; ВЧ 120 - перлитные.

Высокопрочные чугуны применяют в различных отраслях техники, эффективно заменяя сталь во многих изделиях и конструкциях. Например, корпуса паровых турбин, насосов, вентилях, лопатки направляющего аппарата, коленчатые валы, поршни и другие ответственные детали, работающие при высоких циклических нагрузках и в условиях изнашивания.

В некоторых случаях для улучшения механических свойств применяют термическую обработку отливок; для повышения прочности - закалку и отпуск при 500...600 °С; для увеличения пластичности - отжиг.

Недостатком высокопрочного чугуна является значительная объемная

усадка, что приводит к появлению в отливках усадочной пористости, годовых раковин.

Никелевые чугуны с аустенитной структурой содержат 14-20 % Ni, 2-3 % C, 2-4 % Cr, а также могут включать 5-7 % Cu. Они обладают весьма высокой коррозионной стойкостью в слабокислых растворах, к которым, например, относят органические кислоты (уксусная, лимонная, смеси олеиновой и стеариновой кислот и т. п.). В случае минеральных кислот (H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4) никелевые чугуны стойки в разбавленных деаэрированных растворах при комнатной температуре в отсутствие перемешивания. Эти материалы также устойчивы в нейтральных растворах (например, в морской воде). Для сравнения отметим, что скорость коррозии серого чугуна в морской воде составляет 0,25 мм/год, а никелевого - 0,05 мм/год. К нейтральным растворам, в которых стойки никелевые чугуны, кроме того, относят шахтные воды. Данный класс чугунов имеет высокую коррозионную стойкость в растворах солей, дающих нейтральную или щелочную реакции.

Никелевые чугуны широко используют в растворах щелочей концентрации 30 % и более и температурах выше 80 °C. Так, в 75 %-ной КОН при 130 °C скорость коррозии никелевого чугуна составляет не более 0,1 мм/год.

К коррозионностойким чугунам относят также высокохромистые чугуны, которые содержат 25 - 35 % Cr, 1 - 2 % C, до 20 % Si. Иногда для улучшения коррозионной стойкости в них вводят до 2 % Mo. Как и нержавеющие стали, высокохромистые чугуны особенно стойки в окислительных средах (например, в HNO_3). Следует подчеркнуть, что высокохромистые чугуны обладают хорошей износостойкостью, в связи с чем их с успехом можно применять в шахтных водах, в водных пульпах и суспензиях, содержащих абразивные частицы.

Напротив, в растворах H_2SO_4 коррозионная стойкость высокохромистых чугунов низкая. В случае легирования хромистых чугунов 2 % Mo они имеют довольно высокую коррозионную стойкость в растворах H_2SO_4 малых и больших концентраций. Например, в первом случае скорость коррозии чугу-

нов ниже 1,25 мм/год в интервале от 3 % -ной H_2SO_4 при 100 °С до 20 % -ной H_2SO_4 при 10 °С. Во втором случае скорость коррозии менее 1,25 мм/год в интервале от 50 % -ной H_2SO_4 при 90 °С до 70 % -ной H_2SO_4 при 15 °С.

В растворах щелочей коррозионная стойкость высокохромистых и серых чугунов примерно одинакова.

В средах CaCl_2 и ZnCl_2 высокохромистый чугун более стоек, чем серый. Однако в растворах FeCl_3 скорость коррозии высокохромистых чугунов велика (более 12 мм/год в 25 % -ном растворе FeCl_3 при 20 °С).

1.10 Основные методы выплавки коррозионностойких сталей, сплавов и чугунов

Высокая коррозионная стойкость сталей и сплавов различных структурных классов, рассмотренных в предыдущих разделах, может быть обеспечена лишь при тщательном соблюдении ряда важнейших принципов, которые основаны на теории химического сопротивления материалов, термодинамике, электрохимии. Поскольку легирование некоторыми цветными металлами вносит наибольший вклад в увеличение коррозионной стойкости сталей и сплавов, особое внимание уделим принципам так называемого коррозионно-стойкого легирования.

Результаты классических и современных исследований сталей и сплавов повышенной коррозионной стойкости позволяют сформулировать следующие принципы их создания:

1) не существует единого способа разработки коррозионностойких сталей и сплавов, удовлетворяющего любым условиям. Способы могут существенно отличаться в зависимости от характера устойчивости металла в данных условиях коррозии;

2) существует принципиальная возможность повышения коррозионной стойкости сталей и сплавов посредством увеличения их термодинамической стабильности. Однако при этом возникает необходимость расходования высокостабильных и благородных металлов, которыми легируют сталь и сплав,

что значительно повышает их стоимость. Поэтому повышение термодинамической стабильности путём легирования играет меньшую практическую роль при разработке коррозионностойких конструкционных материалов, чем целенаправленное воздействие на электрохимическую кинетику катодного и анодного процессов;

3) знание факторов, контролирующих отдельные стадии коррозионного процесса, позволяет выбирать правильное направление при разработке новых коррозионностойких сталей и сплавов;

4) коррозионную стойкость непассивирующихся сталей и сплавов (корродирующих с катодным контролем) следует повышать путём снижения катодной активности металла, что достигается посредством уменьшения площади микрокатодов или введения присадок, которые увеличивают катодное перенапряжение. Так же поступают в случае пассивных материалов, обладающих некоторой стационарной или увеличивающейся катодной эффективностью (то есть возможно смещение потенциала коррозии в область положительных значений), которая вызывает активацию анодных участков металла вследствие перепассивации или питтингообразования.

Для пассивирующихся сплавов, легко приводимых к анодному контролю, более эффективно введение добавок, которые замедляют протекание непосредственно анодных процессов (пассивирующие добавки) или облегчают ход катодных процессов (понижают перенапряжение катодной реакции);

5) легирование сплавов, повышающее их анодную пассивность (например, введение Cr в Fe), требует значительных затрат дорогостоящих цветных металлов, в то время как легирование благородными металлами, приводящее к возрастанию эффективности катодного процесса, вызывает пассивацию сплавов при относительно малом содержании легирующих элементов (0,5 - 0,1, а в некоторых случаях - 0,01 %). Легирование сплавов катодно эффективными добавками с целью повышения пассивного состояния и коррозионной стойкости металла называют катодным легированием. Этот метод противокоррозионной защиты материалов хорошо зарекомендовал себя на

практике, в связи с чем рассмотрим основные условия, необходимые для получения положительного эффекта от применения катодного легирования.

К ним относятся:

1. Возможность пассивации металла или сплава в данных условиях.
2. Возможность перекрывания токами катодного процесса (при потенциале пассивации $E_{\text{п}}$) критических токов пассивации $i_{\text{п}}$, которые не должны быть слишком высокими.
3. Существенно отрицательные значения потенциалов пассивации $E_{\text{п}}$ и полной перепассивации $E_{\text{пп}}$ необходимые для того, чтобы вводимый в сплав катодный компонент был способен сдвинуть общий потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ в область более положительных значений.
4. Отсутствие проявлений транспассивности и питтингообразования при потенциалах, устанавливающихся после введения катодных легирующих добавок.

Во многих случаях одновременное легирование сплава добавками, замедляющими анодный процесс (пассивирующие добавки), и добавками, облегчающими катодный процесс (катодные добавки), является наиболее эффективным способом получения сплава высокой коррозионной стойкости.

6. Атомы легирующей добавки в значительной степени сохраняют электрохимическую индивидуальность при образовании сплавов типа твёрдого раствора. Это служит причиной приближённой аддитивности коррозионных свойств многих твёрдых растворов.

7. Сплав становится коррозионностойким, как правило, не сразу, а после определённого взаимодействия с коррозионной средой, в ходе которого образуются некоторые поверхностные структуры, обеспечивающие его коррозионную стойкость. Если сплав устойчив, формирование, поверхностных структур происходит довольно быстро и ограничивается образованием одного или нескольких молекулярных защитных слоев, содержащих повышенное количество устойчивой легирующей добавки. Если сплав менее устойчив, формирование поверхностного слоя может продолжаться довольно долго и

приводить к значительному изменению поверхности с образованием утолщённых слоев, которые обычно не отличаются высокими защитными свойствами.

Важно, чтобы сплав сохранял коррозионную стойкость в сильно агрессивных средах не только в результате его перевода в пассивное состояние, но и за счёт снижения скорости его растворения из пассивного состояния.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Характеристика и область применения железоалюминиевых и железокремнистых сплавов.*
- 2. Что такое чугун? Характеристика, свойства и маркировка чугунов.*
- 3. Влияние графита на свойства чугунов.*
- 4. Коррозионностойкие чугуны. Характеристика.*
- 5. Укажите основные методы выплавки коррозионностойких сплавов и чугунов.*

ГЛАВА 2. ВИДЫ КОРРОЗИИ, КОТОРЫМ ПОДВЕРЖЕНЫ КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ

2.1 Питтинговая и щелевая коррозия

Нержавеющие стали в средах, в которых они пассивны, если в них содержатся заметные концентрации Cl^- или Br^- , имеют склонность корродировать, образуя на некоторых участках глубокие раковины. Такие ионы, как тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, также могут вызвать питтинг. В растворах, в которых стали не пассивируются, например в деаэрированных растворах хлоридов щелочных металлов, или в неокислительных растворах хлоридов металлов, например SnCl_2 или NiCl_2 , или в окислительных растворах хлоридов металлов при низких pH питтинг не возникает. То же самое наблюдается и в кислых средах, в которых происходит значительная общая коррозия.

На нержавеющих сталях, находящихся в морской воде, питтинг возникает через несколько месяцев, раковины расположены обычно в щелях или на участках, соприкасающихся с неподвижным электролитом. Склонность к питтингу больше у мартенситных и ферритных сталей, чем у аустенитных, у которых она тем меньше, чем больше содержание в них никеля.

Аустенитные стали, содержащие Mo (типы 316, 316 L, 317), более устойчивы в морской воде к этому виду коррозии, однако со временем, в течение 1 - 2,5 лет, развивается питтинг. На нержавеющих сталях при комнатной температуре в растворах хлоридов, содержащих ионы — активные деполяризаторы, как например Fe^{3+} , Cu^{2+} или Hg^{2+} , питтинг развивается в течение часов. Эти растворы иногда применяли для ускоренного испытания на склонность к питтингу.

Добавка 3 %-ной NaNO_3 к 10%-ному раствору FeCl_3 полностью тормозит развитие питтинга, а также уменьшает общую коррозию, по крайней мере, в течение десяти лет. Ионы нитрата, вероятно, адсорбируются на поверхности сплава предпочтительно перед Cl^- , вследствие чего пассивное состояние не нарушается. В нейтральных растворах хлоридов, например NaCl , до-

добавка щелочей ингибирует развитие питтинга. Например, в аэрированном 4 %-ном растворе NaCl при температуре 90 °C скорость роста питтинга на стали 18-8 очень высока, добавка в этот раствор 8 г/л NaOH прекращает образование питтинга. Добавка в рассолы рефрижераторов 1 % Na_2CO_3 была эффективной, по крайней мере, в течение 5 лет.

Питтинг развивается наиболее быстро у нержавеющей стали с неоднородной структурой. Склонность к питтингу аустенитной стали возрастает, если сплав недолго находится в области температур, в которой выделяются карбиды (сенсбилизация). Образованию питтинга на нержавеющей стали также благоприятствуют органические или неорганические покрытия или обрастание морскими организмами, причем поверхность стали частично защищена от доступа кислорода. Склонность к питтингу меньше в морской воде, которая движется с некоторой скоростью по отношению к поверхности, чем в неподвижной, так как при этом поверхность соприкасается с аэрированной водой и вся остается пассивной.

Наблюдения показывают, что питтинг развивается, прежде всего, в результате работы элементов дифференциальной аэрации, которые затем превращаются в активно-пассивные элементы. Поэтому любая щель, будет ли она между двумя металлическими поверхностями или между металлом и неметаллом, является местом, благоприятным для возникновения питтинга. Именно в щели кислород или какой-либо другой деполяризатор будет израсходован в первую очередь, и недостаток кислорода вызовет образование анодного участка. Вскоре в этом участке пассивное состояние утрачивается и вследствие относительно большой величины катодной поверхности разность потенциалов между участками может достичь 0,5 - 0,6 В. Высокая плотность тока в активно-пассивном элементе вызывает большую скорость коррозии анода и одновременно катодную защиту поверхности сплава, непосредственно окружающую анод. Поэтому поблизости не возникает другой питтинг. Вследствие работы такого элемента местоположение анода не изменяется, и на металле быстро появляются глубокие язвы.

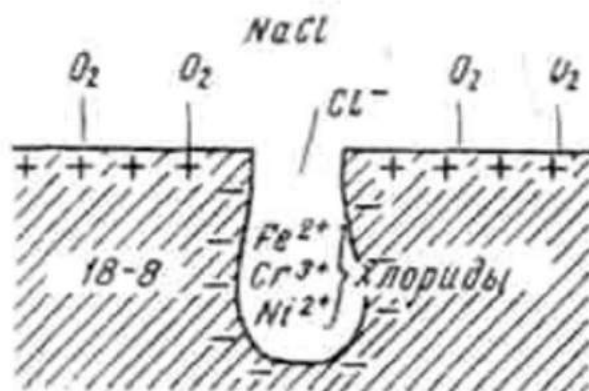


Рисунок 25 – Пассивно-активный элемент, в результате работы которого происходит рост питтинга в нержавеющей стали, находящейся в растворе хлорида

Протекающим током ионы хлора переносятся в питтинг, в котором образуются концентрированные растворы хлоридов Fe^{2+} , Ni^{2+} и Cr^{3+} .

Высокая концентрация Cl поддерживает активное состояние поверхности язвы. Вследствие высокой плотности таких продуктов коррозии они под действием силы тяжести вытекают из углубления и вызывают нарушение пассивного состояния на тех участках, на которых они соприкасаются с поверхностью сплава. Это явление объясняет форму возникающих язв, часто наблюдаемую на практике, а именно удлиненных в направлении течения продуктов коррозии. На листе нержавеющей стали 18-8, находившейся в морской воде в течение 1 года, были обнаружены длинные узкие раковины, распространившиеся на 6,35 см от начальной точки.

Возникновение таких язв было воспроизведено в лаборатории. Они образовывались под непрерывным действием струи концентрированного раствора FeCl_2 , протекающей по поверхности стали 18-8. Образец находился под небольшим углом к вертикали и был полностью погружен в раствор FeCl_3 . Через несколько часов под струей FeCl_2 образовалась глубокая канавка. На поверхности железа такие канавки не образуются, так как на нем не возникает активно-пассивного элемента.

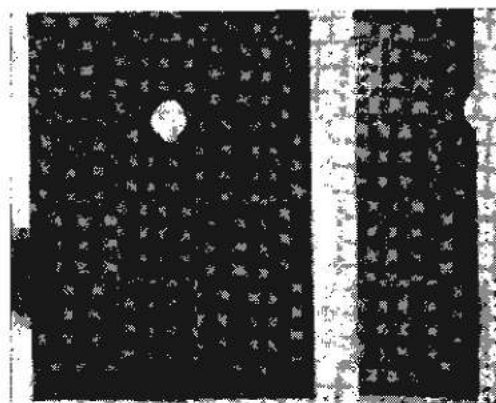


Рисунок 26 - Удлиненная раковина в образце нержавеющей стали 18-8 7,6x12,7 см:

а — раковина, образовавшаяся в морской воде в гавани Бостона в течение одного года. Питтинг начался в щели между бакелитовым прутком и внутренней поверхностью отверстия;

б — искусственно полученная под действием тонкой струи 50 %-ного раствора FeCl_2 — на сталь 18-8, погруженную в раствор 10 % FeCl_3 . Продолжительность опыта 4 ч

Добавка щелочи к раствору хлоридов подавляет рост питтинга, потому что OH^- движутся быстрее, чем Cl^- , и в раковине осаждаются основные хлориды металла, которые не нарушают пассивности. В такой среде кислород или какой-либо другой пассиватор может, диффундируя в раковину, восстановить пассивность или же предупредить образование питтинга. К тому же потенциал нержавеющей сталей становится более активным по мере увеличения pH (OH^- вытесняет адсорбированный кислород). Поэтому разность потенциалов активно-пассивных элементов становится меньше и возможность роста питтинга также уменьшается.

Для уменьшения или предотвращения питтинговой коррозии применяют различные меры. Перечислим только основные:

1) Катодная защита может быть осуществлена при помощи извне приложенного тока, а также контактом с более электроотрицательными металлами: Zn, Fe или Al. Нержавеющие стали, сваренные с листовой малоуглеро-

дистой сталью, или пропеллеры из стали 18-8 на стальных кораблях, не подвергаются питтингу.

2) Добавка щелочей к растворам хлоридов.

3) Уменьшение концентрации O_2 в растворах хлоридов, например в растворах NaCl.

4) Максимальное снижение температуры.

5) Постоянство на поверхности концентрации кислорода или окислителя; устранение щелей; перемешивание, аэрирование, циркуляция растворов. Периодическая очистка поверхности сплава щелочными растворами. Для очистки можно применять мелкую стружку из нержавеющей стали. Возможно употребление 10-20 % -ной HNO_3 примерно при 60 °C.

2.2 Коррозионное растрескивание под напряжением, водородное растрескивание

В присутствии приложенного или остаточного растягивающего напряжения у нержавеющей сталей в некоторых средах может происходить транс-кристаллитное растрескивание. Сжимающие напряжения не опасны. Чем выше растягивающее напряжение, тем короче время до коррозионного разрушения, при малых напряжениях время до разрушения может быть большим. Практически не существует минимального напряжения, ниже которого не происходит растрескивания, если металл находится достаточно продолжительное время в соответствующей агрессивной среде.

Коррозионные среды, вызывающие растрескивание, различны для аустенитных, мартенситных и ферритных сталей. Растрескивание аустенитных сталей вызывают ионы гидроксила и хлора (OH^- и Cl^-). Кипящий относительно концентрированный раствор хлоридов, которые, гидролизуясь, дают слабокислые растворы, как например $FeCl_2$ или $MgCl_2$, могут вызвать растрескивание напряженного изделия толстого сечения из стали 18-8 в течение нескольких часов.



Рисунок 27 - Коррозионное растрескивание под напряжением нержавеющей стали 18-8 (тип 304), которая находилась под слоем силиката кальция, содержащего 0,02-0,5% хлоридов при 100 °С. $\times 250$ (растрескивание в данной среде начинается от питтинга) (Дана)

При ускоренных испытаниях применяют раствор концентрированного MgCl_2 , кипящий примерно при 154 °С. Присутствие растворенного кислорода в таких растворах не обязательно, другие деполяризаторы, такие как FeCl_3 , ускоряют растрескивание. Трещины не обязательно начинаются в питтинге, В NaCl и в аналогичных нейтральных растворах растрескивание наблюдается только, если присутствует растворенный кислород; количество кислорода, необходимое чтобы вызвать разрушение, чрезвычайно мало.

Растрескивание труб из нержавеющей стали 18-8 в теплообменниках на практике наблюдалось при контакте с охлаждающими водами, содержащими 25 мг/л Cl^- или меньше. Растрескивание также было вызвано небольшими количествами хлоридов, содержащихся в изоляции из окиси магния, нанесенной на трубы. В этих случаях, очевидно, сначала образуются небольшие питтинги, в которых вследствие переноса током концентрируются хлориды. Внутри питтингов вследствие присутствия в них концентрированного раствора FeCl_2 или аналогичных соединений зарождаются трещины. Следовательно, для коррозионного растрескивания в растворах NaCl необходим ки-

слород, так как питтинг возникает только в его присутствии или в присутствии других деполяризаторов.

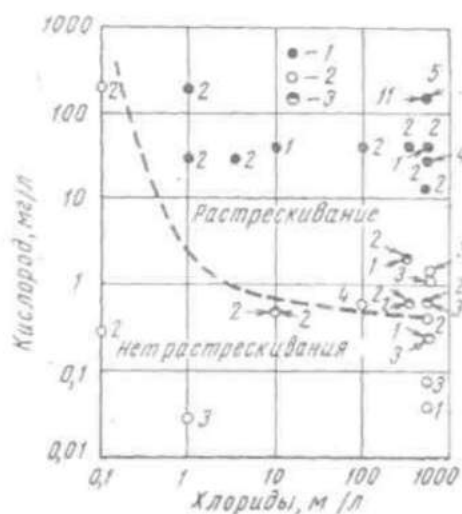


Рисунок 28 - Влияние соотношения между содержанием хлорида и кислорода в котельной воде на коррозионное растрескивание под напряжением аустенитной нержавеющей стали типа 18-8, находящейся в паровой фазе и периодически смачиваемой водой с $\text{pH} = 10,6$, содержащей $50 \text{ мг/л PO}_4^{3-}$, при $242 \dots 260^\circ\text{C}$. Продолжительность опыта от 1 до 30 дней (Вильяме и Эккель):

1 — растрескивание; 2 — нет растрескивания; 3 — неустойчивые результаты (цифры указывают число образцов)

Растрескивание в щелочных растворах происходит при относительно высоких концентрациях OH^- , поэтому сталь 18-8 в щелочных кипящих водах обычно не растрескивается. Растрескивание скорее может произойти в зонах обрызгивания над ватерлинией, где вследствие испарения растворы щелочи концентрируются.

Для растрескивания в таких растворах растворенного кислорода не требуется. Однако можно ожидать, так же как в случае с хлоридами, что деполяризаторы ускоряют растрескивание. Нет данных, указывающих, что коррозионное растрескивание под напряжением может происходить в чистой воде или в чистом паре.

Растрескивание напряженных промышленных мартенситных и ферритных сталей в растворах хлоридов, в общем, не наблюдается. Эти стали достаточно стойки в этих условиях и в растворах, содержащих хлориды, применяются предпочтительно перед аустенитными нержавеющими сталями.

Имеющихся данных недостаточно, чтобы судить, являются ли они также более стойкими к коррозионному растрескиванию под напряжением в щелочах. В слабокислых или умеренно кислых растворах мартенситные стали весьма склонны к растрескиванию, особенно если они термически обработаны на высокую твердость. Склонность к растрескиванию увеличивается в присутствии сульфидов, мышьяковистых соединений или продуктов окисления фосфора или селена. Специфические свойства анионов кислоты имеют небольшое значение, если процесс происходит с выделением H_2 ; в случае же аустенитных сталей опасность представляют только некоторые специфические анионы.

Катодная поляризация не только не предохраняет от растрескивания, но усиливает его, а в случае ферритных сталей может вызвать вспучивание. Все эти факты дают возможность предположить, что мартенситные стали в этих условиях разрушаются не из-за коррозионного растрескивания под напряжением, а из-за водородного растрескивания. Аустенитные стали устойчивы к этому типу разрушения.

Вспучивание ферритных нержавеющих сталей наблюдалось, когда они были катодно защищены в морской воде. Вероятно, это происходило вследствие того, что были применены защитные плотности тока выше минимальной величины, необходимой для полной защиты. Если при контакте активных металлов с мартенситными нержавеющими сталями образуются гальванические пары, то нержавеющая сталь (катод) может разрушиться вследствие выделения на ней водорода. Такие разрушения наблюдались при лабораторных испытаниях. Наблюдалось самопроизвольное растрескивание винтов из нержавеющей мартенситной стали вскоре после того, как они находились в контакте с алюминием в атмосфере морского побережья. Пропеллеры из уп-

роченной мартенситной нержавеющей стали, соприкасающиеся со стальным корпусом корабля, вскоре после пуска в эксплуатацию подверглись коррозионному растрескиванию. Сильно наклепанная аустенитная нержавеющая сталь 18-8 также может разрушаться в условиях, описанных для мартенситных сталей. В данном случае сульфиды ускоряют разрушение, и так как сплав при холодной обработке претерпевает фазовое превращение и образуется феррит, то наблюдаемый эффект может служить также примером водородного растрескивания.

Наклепанные мартенситные нержавеющие, а также дисперсионно-твердеющие стали самопроизвольно растрескиваются в атмосфере или в солевом тумане, даже не находясь в контакте с другими металлами. Лопасти воздушного компрессора из мартенситной нержавеющей стали разрушились по ребрам, в которых были высокие остаточные напряжения и конденсировалась влага. Имеется достаточно данных для вывода, что указанное растрескивание высокопрочных мартенситных нержавеющих сталей при погружении их в различные растворы электролитов является действительно коррозионным растрескиванием под напряжением (или, возможно, растрескиванием вследствие сорбции).

Возникающие в этих средах трещины могут быть межкристаллитными по отношению к первоначальной аустенитной структуре, в то время как трещины в той же стали, вызванные действием водорода, транскристаллитны.

Аустенитные нержавеющие стали, содержащие более 45% Ni, не растрескиваются под напряжением в кипящем растворе $MgCl_2$ и, вероятно, в растворах других хлоридов.

Эделеану и Сноуден считают, что нержавеющие стали с высоким содержанием никеля наиболее стойки против растрескивания в щелочах. Для нержавеющих сталей, у которых нет превращений при холодной обработке, например типа 310, азот является элементом, в основном определяющим склонность к растрескиванию под напряжением; добавки углерода понижают эту склонность. Стабилизирующие добавки, вводимые для предупреждения

межкристаллитной коррозии, такие как Ti или Nb, не влияют на коррозионное растрескивание под напряжением, и легирование 2-4 % Mo не улучшает стойкости нержавеющей стали типа 316. На практике коррозионное растрескивание нержавеющей сталей при температурах ниже приблизительно 80 °C не наблюдалось, вероятно, потому, что скорости диффузии атомов, принимающих участие в механизме растрескивания при низких температурах, малы.

Мартенситные нержавеющие стали менее склонны к водородному растрескиванию (но не вполне устойчивы), если они содержат некоторое количество никеля, что наблюдается также у дисперсионно-твердеющих нержавеющей сталей. До сих пор не найдены легирующие добавки, которые были бы полезны с этой точки зрения. Термическая обработка — отжиг, понижающая твердость, желательна.

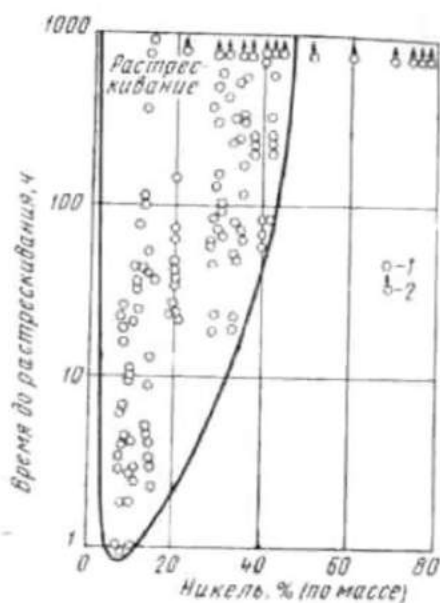


Рисунок 29- Коррозионное растрескивание под напряжением проволок из 15-26 % Cr-Fe-Ni сплава в кипящем 42 % -ном растворе $MgCl_2$ (Копсон):

- 1 — экспериментальные точки;
- 2 — растрескивания не было после 30 дней

Чтобы уменьшить или исключить растрескивание аустенитных нержавеющих сталей, рекомендуется:

а) применять катодную защиту. В растворе $MgCl_2$, кипящем при 154 °С, требуется около 0,03 мА/см²;

б) в кислых средах удалять Cl^- ; в нейтральных или слабощелочных средах удалять растворенный O_2 и другие деполяризаторы или же удалять Cl^- ;

в) избегать высоких концентраций OH^- в начальной стадии или возникновения в результате упаривания в щелях или в паровых зонах; применять буферные добавки, например ион PO_4^{3-} ;

г) применять сплавы, содержащие > 50 % Ni, или уменьшать содержание азота (и других вредных загрязнений, если они присутствуют) до возможно низкого значения (< 0,04 % N в случае нержавеющей стали с 20% Cr, 20% Ni);

д) применять ферритные сплавы, например типа 430, 405 (однако они могут быть склонны в некоторых средах к водородной хрупкости или пузырчатости).

Для уменьшения растрескивания мартенситных и ферритных нержавеющих сталей рекомендуется:

а) избегать избыточного тока, если применена катодная защита;

б) избегать гальванических пар, возникающих при контакте с более активными металлами;

в) отжигать мартенситные стали до получения самых низких возможных значений твердости.

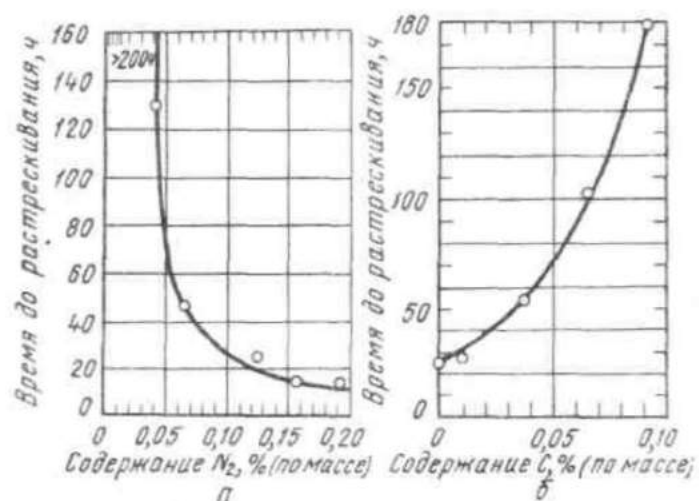


Рисунок 30 - Влияние содержания азота (0,1 % N) (а) или углерода (0,001-0,005 % C) (б) на коррозионное растрескивание под напряжением холоднокатаных нержавеющей сталей с 19% Cr, 20% Ni в кипящем растворе $MgCl_2$ (154 °C) (Улиг и Сава)

Сообщается, что мартенситные или дисперсионно-твердеющие нержавеющей стали растрескиваются в сильноагрессивной морской атмосфере, если они термически обработаны до $HRC > 40$, а в промышленной атмосфере до $HRC > 45$. Максимальная склонность к растрескиванию сталей типа 410 и 420 в солевом тумане или к водородному растрескиванию возникает после отжига в течение 2 ч при 425...550 °C; минимальная склонность к водородному растрескиванию возникает после отжига в течение 2 ч при 260 °C.

2.3 Коррозия в контакте с другими металлами

Так как нержавеющей стали пассивны и имеют благородный потенциал, они могут находиться в паре с пассивными или с благородными металлами, например с серебром, серебряным припоем, никелем, сплавом 70 % Ni-Cu, сплавом 70 % Ni, 16 % Cr, 7% Fe и с алюминием, особенно в средах, в которых алюминий пассивен.

Как указывалось выше, нержавеющей стали лучше всего использовать в хорошо аэрированных растворах или окислительных средах, благоприятствующих пассивному состоянию. Независимо от того, применяется ли сплав в

контакте с химическими соединениями или в атмосфере, его поверхность всегда должна быть чистой, без загрязнения. В противном случае возникают элементы дифференциальной аэрации или концентрационные элементы, которые вызывают питтинг и местную коррозию.

Нержавеющие стали являются стойкими:

1. В азотной кислоте в широких пределах концентраций и температур.
2. В очень разбавленной H_2SO_4 при комнатной температуре, если кислота аэрирована; при более высоких концентрациях (например, 10 %) и при температурах кипения, если в качестве ингибитора добавлено Fe^{3+} , Cu^{2+} или HNO_3 ; при более низких температурах, если сталь легирована небольшими количествами Cu, Pt или Pd. Сталь стойка в холодной и кипящей H_2SO_4 при анодной защите.
3. Во многих органических кислотах, включая практически все пищевые кислоты и уксусную кислоту (исключая кипящую, ледяную).
4. В щелочах. Под напряжением в горячих концентрированных щелочных растворах происходит разрушение.
5. В атмосфере. Типы 302 и 304 успешно применяют в архитектуре для отделки фасадов магазинов и зданий. Эти же стали и сталь 430 применяют для отделки автомобилей.

Нержавеющие стали не являются стойкими:

1. В HCl , HBr , HF , разбавленных и концентрированных; в растворах солей, в которых вследствие гидролиза образуются эти кислоты.
2. В окислительных растворах хлоридов, например $FeCl_3$, $HgCl_2$, $CuCl_2$, $NaOCl$.
3. В морской воде, исключая непродолжительное применение, или при катодной защите.
4. В фотографических растворах, особенно в фиксирующих растворах, содержащих тиосульфаты.

5. В некоторых органических кислотах, включая щавелевую, муравьиную и молочную кислоты.

Для обеспечения безотказной работы металлических конструкций, контактирующих с коррозионными средами, материалы, из которых они изготовлены, должны обладать высокой коррозионной стойкостью и механическими свойствами, регламентируемыми техническими условиями на эксплуатацию. Во многих отраслях промышленности в качестве таких материалов применяют хромистые и хромоникелевые стали, содержащие не менее 12 - 13 % Cr. Однако в большинстве случаев они подвержены МКК, которая является одним из наиболее опасных видов коррозии. МКК зачастую приводит к непрогнозируемым отказам технологического оборудования и возникновению аварийных ситуаций. МКК, как правило, локализуется по границам зерен металла и не вызывает видимых невооруженным глазом изменений внешнего вида, формы и размеров изделий. Связь зерен в металле ослабевает как в поверхностном слое, так и по всему сечению изделия. При этом возможна практически полная потеря функциональной способности изделия.

2.4 Межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия (МКК) — один из наиболее опасных видов электрохимического разрушения сплавов, т.к. она приводит к резкому понижению прочностных характеристик без заметного изменения размеров, формы и внешнего вида. В этом случае структурные составляющие сплава корродируют с различной скоростью, что приводит к нарушению связи между зернами. Межкристаллитной коррозии подвержены аустенитные хромоникелевые, высокохромистые стали, содержащие более 13 % хрома, никелевые сплавы, аустенитные, легированные молибденом и медью, алюминиевые стали и сплавы.

МКК коррозионностойких сталей и сплавов связана как с их структурным состоянием, так и с параметрами агрессивной среды.

Многим сплавам, особенно нержавеющей стали на основе Fe-Cr, Fe-Cr-Ni, Fe-Cr-Ni-Mn и сплавам на основе Ni (Ni-Mo, Ni-Cr-Mo) и Al (Al-Cu, Al-Mg-Si), свойственна МКК.

В настоящее время наиболее распространенные теории, объясняющие склонность аустенитных, аустенито-ферритных, аустенито-мартенситных, ферритных и мартенситных сталей к МКК, относят причины ее возникновения к следующим факторам:

- изменению химического состава твердого раствора по границам зерен или в приграничной области в результате выпадения карбидов (теория обеднения границ зерен карбидами);
- различию в энергетическом состоянии матрицы и выпавших карбидов в местах выделения второй фазы (теория напряжений);
- растворению границ зерен в результате образования и функционирования локальных гальванопар, в которых карбиды могут служить анодом или катодом (теория микроэлементов).

Как видно, все теории связывают склонность сплавов к МКК со структурными изменениями, то есть с выделением новых фаз (в основном карбидов) по границам зерен. Это может происходить при термической обработке сплавов и других видах химико-металлургического и термического воздействия на них, например, при сварке, пайке или наплавке, когда МКК обычно имеет место в зоне термического влияния. Характер и кинетика МКК зависят от химического состава сплава и природы коррозионной среды. МКК, как правило, присущ электрохимический механизм.

Разновидностью межкристаллитной коррозии является ножевая коррозия - МКК, сконцентрированная в узкой зоне (от сотых до десятых долей миллиметра) вблизи линии сплавления сварного шва с основным металлом.

Основными способами борьбы с межкристаллитной коррозией сталей и сплавов является их целенаправленное легирование (Ti, Nb, Ta), уменьшение содержания углерода в сочетании с оптимальными режимами термической обработки.

При контакте среды с поверхностью металла различные структурные составляющие сплава корродируют со скоростями, зависящими от их электрохимических свойств и состава агрессивной среды. В общем случае при некотором определенном электродном потенциале поверхности сплава скорости коррозии структурных составляющих различны. Достаточными для протекания МКК условиями являются:

- скорость коррозии структурной составляющей на границе зерна в активном состоянии выше, чем тела зерна, металл которого находится в пассивном состоянии и слабо подвержен разрушению;
- структурная составляющая, расположенная по границам зерен, имеет вид непрерывной цепочки.

Скорость МКК тем выше, чем больше разность между скоростями коррозии структурных составляющих на границе и в теле зерна.

В случае высоколегированных хромистых и хромоникелевых сталей граница зерен обычно является анодом в микрогальванопаре "граница-тело зерна" и подвергается селективному саморастворению. Скорость анодного растворения границ зерен зависит также от размеров зерна аустенитной матрицы.

Содержание С в сплаве в большинстве случаев (особенно для нержавеющих сталей) оказывает решающее влияние на развитие МКК [4]. При наличии в сплаве более 0,02 % С, что соответствует уровню содержания этого элемента в большинстве используемых в промышленности сталей (например, сталей на основе Fe с 18 % Cr и 8-10 % Ni), их структура в равновесном состоянии состоит из аустенита, α -фазы и карбидов типа $(Cr Fe)_{23}C_6$. Растворимость С в аустените при комнатной температуре составляет 0,02-0,03 %.

При закалке с температур в области стабильного аустенита образуется пересыщенный твердый раствор С в матрице, и в случае дальнейшего нагрева (старение, пайка, сварка) возможно его выделение в составе вновь образовавшихся карбидов.

Наиболее часто МКК нержавеющей стали связана с выпадением карбидов Cr по границам зерен при отпуске, в результате чего концентрация Cr в твердом растворе вблизи карбидов резко уменьшается.

Дальнейшее увеличение количества карбидов в стали возможно вследствие диффузии C и Cr из матрицы к границам зерен. Поскольку при отпуске скорость диффузии C значительно выше, чем Cr, в образовании карбидов участвует весь C твердого раствора и Cr, находящийся у границ зерен. В результате в ходе отпуска по границам зерен образуется область, обедненная Cr. Содержание Cr в ней составляет менее 12 % поэтому коррозионная стойкость обедненной Cr области ниже, чем тела зерна, что и определяет повышенную склонность стали к МКК. При увеличении времени отпуска по мере уменьшения концентрации C в матрице скорость диффузии Cr начинает превышать скорость диффузии C. Содержание Cr в обедненной зоне возрастает и склонность стали к МКК снижается.

Важнейшим фактором, влияющим на склонность сталей к МКК, является режим термической обработки. Его воздействие на МКК наиболее наглядно прослеживается по C-образным кривым или так называемым диаграммам Ролласона (рисунок 31)

Как видно из рисунка, после закалки по границам зерен выделения каких-либо фаз практически отсутствуют (структура 1). При проведении отпуска появляются отдельные мелкодисперсные выделения карбидов (структура 2). Продолжительность отпуска, способствующая образованию почти сплошной приграничной сетки карбидов (структуры 3 и 4), соответствует максимальной склонности стали к МКК. При увеличении продолжительности отпуска наблюдаются коагуляция карбидов, и уменьшение склонности стали к МКК (структура 5).

Для аустенитных хромоникелевых сталей типа 12X18H10T, 12X18H8T температура так называемого "провоцирующего нагрева" составляет 600...650 °C. При дальнейшем увеличении температуры все больше начинает сказываться повышение скорости диффузии Cr в обедненные зоны, и время

до проявления склонности стали к МКК возрастает. Кроме того, при высоких температурах и увеличении продолжительности нагрева наблюдается коагуляция карбидов, что приводит к снижению склонности стали к МКК. Для сталей данного типа температура аустенизации составляет 1050-1100 °С. Для предотвращения проявления склонности сталей к МКК существуют различные способы, основанные на изменении их химического состава и структуры. Так, например, склонность к МКК снижают путем уменьшения в процессе выплавки сталей содержания С до 0,03 % и менее, легирования стабилизирующими элементами (Ti, Nb), специальными видами термической обработки (аустенизация, стабилизирующий отжиг).

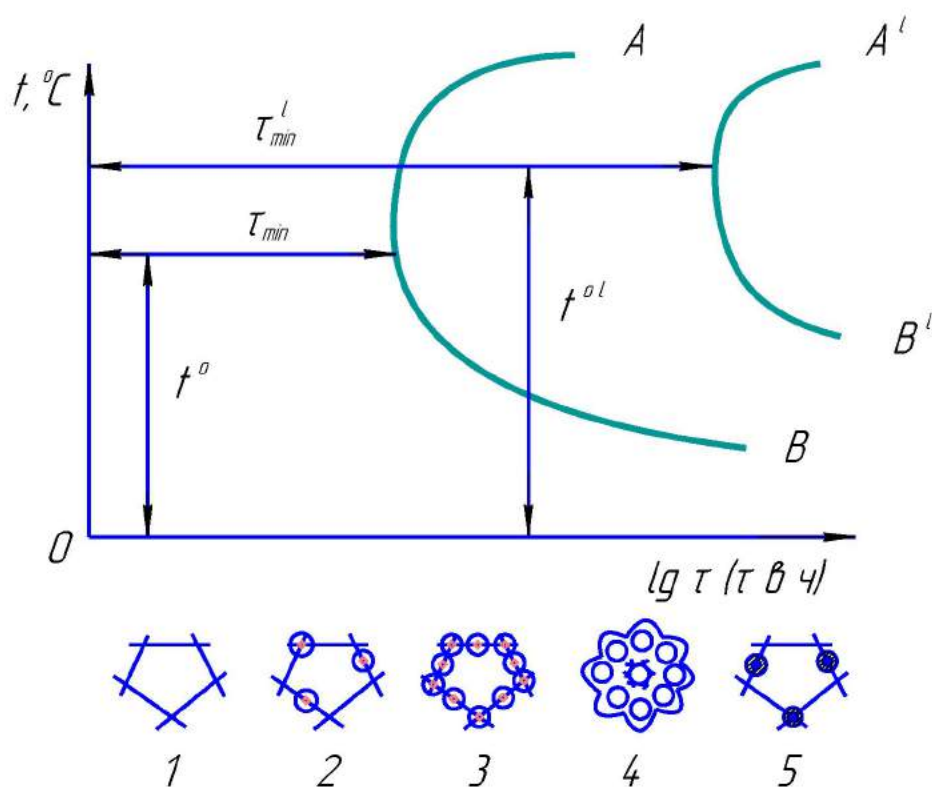


Рисунок 31 - Схематические С-образные кривые, показывающие влияние температуры и времени отпуска стали на ее склонность к МКК, и динамика изменения структуры по границам зерен

τ_{min} - минимальное время до проявления склонности к МКК при температуре t° ; τ_{min}^l - минимальное время до окончания проявления склонности к МКК при температуре t^{ol}

Испытание сталей и сплавов на МКК в зависимости от марки, химического состава и назначения по ГОСТ 6032-75 проводят следующими методами:

АМ, АМУ - в водном растворе меди сернокислой и серной кислоты с добавлением медной стружки;

В - в водном растворе меди сернокислой и серной кислоты с добавлением цинковой пыли;

ВУ - в водном растворе железа сернокислого окисного и серной кислоты;

ДУ - в водном растворе азотной кислоты;

Б - анодным травлением в водном растворе серной кислоты.

После испытаний по методам АМ, АМУ, В, ВУ межкристаллитная коррозия определяется осмотром образцов после загиба на 90° или придания Z-образной формы при помощи лупы с увеличением 8-12 \times . Если невозможен загиб образцов, рекомендуется их металлографическое исследование под микроскопом при увеличении 200...400 \times .

По методу ДУ склонность к МКК определяется гравиметрически, а по методу Б - микроскопированием при увеличении 20...30 \times раз.

В некоторых случаях склонность стали или сплава к МКК после пребывания образцов в агрессивной среде можно оценивать следующими методами:

- по потере металлического звука при бросании образца с некоторой высоты на мраморную плиту;

- по степени изменения электросопротивления образца;

- по изменению магнитных свойств исследуемого металла (метод вихревых токов);

- цветным (капиллярным) методом - основан на капиллярном проникновении хорошо смачивающей жидкости в поверхностные дефекты и др.

В настоящее время наиболее перспективным является ультразвуковой метод контроля межкристаллитной коррозии, основанный на принципе рассеивания ультразвуковых колебаний на участках металла, пораженных МКК. Ультразвуковой метод контроля является наиболее универсальным, так как позволяет проводить контроль межкристаллитной коррозии при одностороннем доступе к контролируемому изделию (например, внутренние стенки различных аппаратов, установок, трубопроводов, работающих в контакте с агрессивной средой), обладает высокой чувствительностью и разрешающей способностью.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Механизм питтинговой коррозии. Какие ионы влияют на образование питтинга в коррозионных сталях?*
- 2. Способы предотвращения питтинговой коррозии.*
- 3. Механизм коррозионного растрескивания под напряжением. Какие факторы влияют на коррозионное растрескивание?*
- 4. Способы защиты от коррозионного растрескивания.*
- 5. Межкристаллитная коррозия. Механизм.*
- 6. Термическая обработка как фактор, влияющий на скорость межкристаллитной коррозии.*
- 7. Способы защиты от межкристаллитной коррозии.*

ГЛАВА 3. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1 Свинец

Свинец по своему положению в ряду напряжений — относительно активный металл (минус 0,126 В). Он пассивируется во многих агрессивных средах, в которых образуются нерастворимые соединения свинца, например в H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , H_2CrO_4 . Образовавшиеся толстые покрытия являются диффузионным барьером. В этих кислотах у свинца хорошая коррозионная стойкость, однако, при относительно больших скоростях движения металла и кислоты может происходить эрозия защитных пленок. Свинец находит различное применение, например, в химической промышленности как облицовочный материал и для трубопроводов.

Металл корродирует в разбавленной азотной кислоте и в некоторых разбавленных аэрированных органических кислотах, например уксусной и муравьиной. В контакте с сырой древесиной некоторых пород деревьев, например с ольхой, дубом, из которых медленно выделяются летучие кислоты, коррозия свинца может быть значительна. Коррозия не возникает при соприкосновении с такими деревьями, как, например, выдержанный кедр.

Будучи амфотерным, свинец корродирует в щелочах с различной скоростью в зависимости от аэрации, температуры и концентрации растворов. Он разрушается, например, растворами гидроокиси кальция при комнатной температуре, а также водами, находившимися в контакте со свежим портландцементом.

Сплав 2 % Ag-Pb применяется как коррозионностойкий анод при катодной защите морских конструкций. Легирование сурьмой от 6 до 12 % повышает прочность этого мягкого металла (только при температурах $< 120^\circ\text{C}$), но снижает коррозионную стойкость в некоторых средах по сравнению с чистым свинцом.

Свинец стоек в морской воде. Его также можно применять в пресных

водах, однако ядовитость даже следов солей свинца заставляют запрещать применение свинца или его сплавов в мягких годных для питья и газированных водах, а также во всех пищевых продуктах.

Скорость коррозии в аэрированной дистиллированной воде велика (приблизительно $90 \text{ мг/дм}^2\text{-сутки}$). Скорость повышается с увеличением концентрации растворенного кислорода. При отсутствии растворенного кислорода скорость коррозии в водах или разбавленных кислотах ничтожно мала или очень низкая.

Свинец стоек в атмосфере, особенно в промышленной, в которой на нем образуется защитная пленка PbSO_4 . Скорость коррозии свинца в земле в некоторых случаях (в присутствии органических кислот) выше, чем стали. В почвах с высоким содержанием сульфатов скорость коррозии низкая. Растворимые силикаты, находящиеся во многих почвах и естественных водах, действуют как эффективные ингибиторы коррозии.

Если свинец испытывает периодические нагревы и охлаждения, то из-за его высокого коэффициента расширения ($30 \times 10^{-6}/\text{град}$) может возникнуть межкристаллитное растрескивание как результат усталости или коррозионной усталости.

Свинец стоек:

1. Во многих сильных кислотах: а) в $\text{H}_2\text{SO}_4 < 96 \%$ при комнатной температуре; скорость в $\text{H}_2\text{SO}_4 < 80 \%$ кипящей $< 2,03 \text{ мм/год}$; в 20% H_2SO_4 кипящей скорость равна $0,076 \text{ мм/год}$; б) в технической H_3PO_4 (горячей и холодной); в) в H_2CrO_4 (применяемой при электролитическом осаждении хрома); г) в $\text{HF } 60\text{-}65 \%$ (при комнатной температуре); д) в H_2SO_3 .

2. В атмосфере, особенно промышленной.

3. В морской воде ($0,0127 \text{ мм/год}$).

4. К хлору влажному или сухому, при температурах $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$ к Br_2 (только сухому и при более низкой температуре), SO_2 , SO_3 , H_2S .

Свинец не стоек:

1. В $\text{HNO}_3 < 70 \%$.
2. В HCl .
3. В концентрированной $\text{H}_2\text{SO}_4 (> 96 \%, \text{комнатная температура})$.
4. В щелочах. В некоторых случаях применяется в химической промышленности. Скорость коррозии в едких щелочах считается иногда приемлемой.
5. В HF газообразном.
6. Во многих аэрированных органических кислотах.

3.2 Алюминий и его сплавы

Алюминий - металл серебристо-белого цвета, порядковый номер в периодической системе Д.И. Менделеева - 13, атомный вес 26,97. Кристаллическая решетка ГЦК с периодом $a = 4,0414 \text{ \AA}$, атомный радиус $1,43 \text{ \AA}$. Плотность - $2,7 \text{ г/см}^3$, температура плавления 660°C . Предел прочности $\sigma_b = 100 \text{ МПа}$, относительное сужение $\psi = 40\%$. Алюминий обладает высокой тепло- и электропроводностью.

В зависимости от чистоты различают алюминий особой чистоты А999 (99,999% Al), высокой чистоты: А995, А99, А97, А95 и технической чистоты: А85, А8, А7, А6, А5 (99,5% Al), АО (99,0% Al).

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью вследствие образования на его поверхности тонкой прочной пленки Al_2O_3 . Алюминий легко обрабатывается давлением, обработка резанием затруднена, сваривается всеми видами сварки.

Ввиду низкой прочности алюминий применяют для ненагруженных деталей и элементов конструкций, когда от металла требуется легкость, высокая электропроводность. Из него изготавливают трубопроводы, фольгу, цистерны для перевозки нефти и нефтепродуктов, посуду теплообменники, провода, кабели. Алюминий имеет большую усадку затвердевания (6%).

Как конструкционный материал значительно чаще применяются алюми-

ниевые сплавы. Они характеризуются высокой удельной прочностью, способностью сопротивляться инерционным и динамическим нагрузкам, хорошей технологичностью. Предел прочности достигает 500 - 700 МПа. Большинство обладают высокой коррозионной стойкостью (за исключением сплавов с медью). Основными легирующими элементами алюминиевых сплавов являются Cu, Mg, Si, Mn, Zn, реже Li, Ni, Ti. Многие образуют с алюминием твердые растворы ограниченной переменной растворимости и промежуточные фазы CuAl_2 , Mg_2Si и др. Это дает возможность подвергать сплавы упрочняющей термической обработке. Она состоит из закалки на пересыщенный твердый раствор и естественного или искусственного старения.

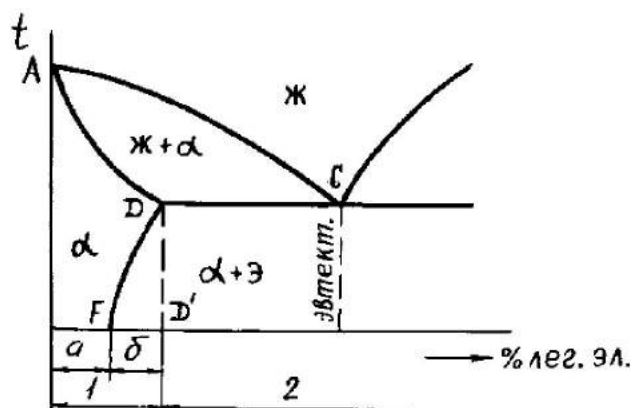


Рисунок 32 - Диаграмма состояния сплавов алюминий - легирующий элемент:

- 1) деформируемые: а- не упрочняемые ТО; б- упрочняемые ТО;
- 2) литейные

По технологическому признаку Al сплавы подразделяются на 2 группы:

1) деформируемые:

- не упрочняемые термической обработкой (а);
- упрочняемые термической обработкой (б);

2) литейные.

Деформируемые сплавы, не упрочняемые термообработкой

Эти сплавы отличаются высокой пластичностью, хорошей свариваемо-

стью и высокой коррозионной стойкостью. Пластическая деформация упрочняет сплавы почти в 2 раза.

К этой группе сплавов относятся марки АМц (1,1...1,6% Mn), АМг2, АМг3, АМг5, АМг6 (цифра показывает содержание магния в процентах).

Они применяются для сварных элементов конструкций, испытывающих сравнительно небольшие нагрузки и требующие высокого сопротивления коррозии. Из сплавов АМц, АМг2, АМг3 изготавливают емкости для хранения нефтепродуктов, трубопроводы для масла и бензина, палубные надстройки, в строительстве витражи, перегородки, двери, оконные рамы и др. Сплавы АМг5, АМг6 применяются для средненагруженных деталей и конструкций: рамы и кузова вагонов, перегородки зданий переборки судов, кабины лифтов.

Деформируемые сплавы, упрочняемые термообработкой

Наиболее распространенными представителями группы алюминиевых сплавов, применяемыми в деформированном виде и упрочняемыми термической обработкой, являются **дуралюмины** (от французского dur- твердый). К ним относятся сплавы системы Al - Cu - Mg-Mn. Типичными дуралюминами являются марки Д1 и Д16.

Предел прочности Д1 $\sigma_b = 410$ МПа и $\delta = 15\%$, у Д16 $\sigma_b = 520$ МПа и $\delta = 11\%$. Они хорошо деформируются в холодном и горячем состояниях. Для закалки сплав Д1 нагревается до 495-510 °С, а Д16-до 485-503 °С. Нагрев до более высоких температур вызывает пережог. Охлаждение производится в воде. Дуралюмины после закалки подвергают естественному старению, т.к. при этом обеспечивается более высокая коррозионная стойкость. Время старения 4-5 суток. Иногда применяют искусственное старение при температуре 185...195 °С. Из сплава Д16 изготавливают обшивки, силовые каркасы, строительные конструкции, кузова грузовых автомобилей, шпангоуты, стрингера, лонжероны самолетов и т.д.

Ковочные алюминиевые сплавы

Отличаются высокой пластичностью при температурахковки и штамповки (450...475 °С) и удовлетворительными литейными свойствами. Закалка проводится при 515...525 °С с охлаждением в воде, старение при 150...160 °С в течение 4...12ч. Упрочняющими фазами являются Mg_2Si , $CuAl_2$

Сплав АК6 используют для деталей сложной формы и средней прочности ($\sigma_B = 360$ МПа) - крыльчатки, качалки, крепежные детали.

Сплав АК8 с повышенным содержанием Cu хуже обрабатываются давлением, но более прочный и применяется для изготовления подмоторных рам, лопастей винтов, вертолетов и др.

Литейные алюминиевые сплавы

Сплавы для фасонного литья должны обладать высокой жидкотекучестью, сравнительно небольшой усадкой, малой склонностью к образованию горячих трещин и пористости в сочетании с хорошими механическими свойствами, сопротивлением коррозии.

Высокие литейные свойства имеют сплавы, содержащие в структуре эвтектику. Содержание легирующих элементов в этих сплавах больше предельной растворимости их в алюминии и больше, чем в деформируемых. Чаще применяют сплавы Al - Si, Al - Cu, Al - Mg. Для измельчения зерна, а следовательно улучшения механических свойств, в сплавы вводят модифицирующие добавки (Ti, Zr, B, V, Na и др.). Многие отливки из алюминиевых сплавов подвергают термической обработке. Например: отжиг при 300 °С в течение 5 - 10 ч; закалка и естественное старение $t_{зак} = 510...520$ °С и охлаждение в горячей воде (40...100 °С) выдержка до 20 часов.

Сплавы Al -Si (силумины) содержат много эвтектики, поэтому обладают высокими литейными свойствами отливки, более плотные. К ним относятся сплавы АЛ2, АЛ4, АЛ9.

АЛ2 содержит 10-13% Si и является эвтектическим сплавом, упрочняющей термической обработке не подвергается.

АЛ4, АЛ9 - доэвтектические и дополнительно легированы Mg. Могут упрочняться термообработкой. Упрочняющей фазой служат Mg_2Si . Эти сплавы применяют для изготовления крупных нагруженных деталей: корпуса компрессоров, картеры и блоки цилиндров двигателей.

3.3 Медь и ее сплавы

Медь относится к группе цветных металлов, наиболее широко применяемых в промышленности. Порядковый номер меди в периодической системе Д. И. Менделеева - 29, атомный вес $A = 63,57$. Медь имеет гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК) с периодом $a = 3,607 \text{ \AA}$. Удельный вес меди $\gamma = 8,94 \text{ г/см}^3$, температура плавления - 1083°C . Чистая медь обладает высокой тепло - и электропроводностью. Предел прочности $\sigma_b = 200...250 \text{ МПа}$, твердость $85...115 \text{ НВ}$, относительное удлинение $\delta = 50\%$, относительное сужение $\psi = 75\%$.

Медь - немагнитный металл. Она обладает хорошей технологичностью: обрабатывается давлением, резанием, легко полируется, хорошо паяется и сваривается, имеет высокую коррозионную стойкость. Основная область применения - электротехническая промышленность.

Электропроводность меди существенно понижается при наличии даже очень небольшого количества примесей. Поэтому в качестве проводникового материала применяют в основном особо чистую медь МОО (99,99%), электролитическую медь МО (99,95%), М1 (99,9%). Марки технической меди М2 (99,7%), М3 (99,5%), М4 (99,0%).

В зависимости от механических свойств различают медь твердую, нагартованную (МТ) и медь мягкую, отоженную (ММ).

Сера и кислород снижают пластичность меди за счет образования хрупких химических соединений Cu_2O и Cu_2S .

В качестве конструкционного материала технически чистую медь применяют редко, так как она имеет низкие прочностные свойства, твердость. Основными конструкционными материалами на основе меди являются спла-

вы латуни и бронзы. Для маркировки медных сплавов используют следующее буквенное обозначение легирующих элементов:

О - олово;	Ц - цинк;	Х - хром;
Ж - железо;	Н - никель;	С - свинец;
К - кремний;	А - алюминий;	Ф - фосфор;
Мц - марганец;	Мг - магний.	

Латуни - это медные сплавы, в которых основным легирующим элементом является цинк.

В зависимости от содержания цинка латуни промышленного применения бывают:

- 1) однофазные α -латуни, содержащие до 39 % цинка (это предельная растворимость цинка в меди);
- 2) двухфазные ($\alpha+\beta^I$)- латуни, содержащие до 46 % цинка;
- 3) однофазные β^I - латуни, содержащие до 50 % цинка.

Однофазные α - латуни пластичны, хорошо обрабатываются резанием, давлением при температурах ниже 300 °С и выше 700 °С (в интервале 300...700 °С - зона хрупкости). С увеличением содержания цинка прочность латуней повышается. В латунях β^I - фаза представляет собой упорядоченный твердый раствор на базе электронного соединения CuZn с решеткой ОЦК, она хрупкая и прочная. Поэтому, чем больше в латунях β^I -фазы, тем они прочнее и менее пластичны. Практическое применение имеют латуни с содержанием цинка до 42...43 %.

Латуни, обрабатываемые давлением, маркируются буквой Л (латунь), после которой ставятся буквенные обозначения легирующих элементов; цифры, следующие за буквами, указывают содержание меди и количество соответствующего легирующего элемента в процентах. Содержание цинка определяется по разности от 100 %. Например, латунь Л62 содержит 62 % Cu

и 38% Zn. *Литейные латуни маркируются* буквой Л, после которой ставится содержание цинка и других легирующих элементов в процентах. Количество меди определяется по разности от 100 %. К однофазным α -латуням относятся Л96 (томпак), Л80 (полутомпак), Л68, имеющая наибольшую пластичность ($\delta = 56$ %). Двухфазные ($\alpha + \beta^I$)- латуни марок Л59 и Л60 имеют меньшую пластичность в холодном состоянии, но большую прочность и износостойкость. Однофазные имеют после отжига $\sigma_B = 250...350$ МПа и $\delta = (50...56)$ %, двухфазные - $\sigma_B = 400...450$ МПа и $\delta = (35...40)$ %.

Для повышения механических свойств и коррозионной стойкости латуни могут легироваться оловом, алюминием, марганцем, кремнием, никелем, железом и др.

Введение легирующих элементов (кроме никеля) уменьшает растворимость цинка в меди и способствует образованию β^I -фазы, поэтому такие латуни чаще двухфазные ($\alpha + \beta^I$). Никель увеличивает растворимость цинка в меди и при достаточном его содержании латунь из двухфазной становится однофазной. Свинец облегчает обрабатываемость резанием и улучшает антифрикционные свойства. Сопротивление коррозии повышают Al, Zn, Si, Mn, Ni, Sn.

В морском судостроении применяются оловянистые «морские» латуни, например, ЛО70-1 (70 % Cu, 1% Sn, 29 % Zn). Она используется для изготовления конденсаторных трубок, деталей теплотехнической аппаратуры.

Алюминиевые латуни используют для изготовления конденсаторных трубок, цистерн, втулок, а также для изготовления коррозионно-стойких деталей, работающих в морской воде. Марки латуней : ЛА77-2, ЛАЖ60-1-1, ЛАН59-3-2 (в электрических машинах, в хим. машиностроении). Из латуни ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5 изготавливают цельнотянутые круглые трубы для производства манометрических трубок и пружин в приборах повышенного класса точности. С помощью закалки и старения σ_B достигает 700 МПа.

Марганцевые латуни кроме хороших механических и технологических

свойств (обрабатываются давлением в холодном и горячем состоянии), обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде, хлоридах и перегретом паре. Латунь ЛМц 58-2 и ЛМцА 57-3-1 применяются в основном для изготовления крепежных изделий арматуры.

Кремнистые латуни характеризуются высокой прочностью (σ_b до 640 МПа), пластичностью и вязкостью до минус 183 °С. Латунь ЛК80-3 применяют для изготовления арматуры, деталей приборов в судостроении и общем машиностроении.

Свинцовистые латуни отлично обрабатываются резанием и обладают высокими антифрикционными свойствами. Латунь ЛС60-1, ЛС59-1 применяют для изготовления крепежных деталей, зубчатых колес, втулок.

Никелевая латунь обладает повышенными механическими (σ_b до 785 МПа) и коррозионными свойствами, обрабатывается давлением в холодном и горячем состоянии. Латунь ЛН65-5 применяется для изготовления манометрических и конденсаторных трубок, различного вида проката.

Литейные латуни содержат те же элементы, что и латуни, обрабатываемые давлением; от последних литейные отличаются, как правило, большим легированием цинком и другими металлами. Вследствие этого они обладают хорошими литейными характеристиками.

Бронзы - это сплавы меди с оловом, алюминием, кремнием и другими элементами.

По технологическому признаку бронзы делятся на деформируемые и литейные. **Деформируемые** маркируются буквами Бр после которых перечисляются легирующие элементы, а затем соответственно содержание этих элементов в процентах. Содержание меди определяется по разности от 100 %. Например, БрОЦС 8-4-3 содержит 8 % Sn, 4 % Zn, 3 % Pb, 85 % Cu.

Литейные бронзы маркируются аналогично литейным латуням. Например, бронза Бр06ЦЗН6 содержит 6 % Sn, 3 % Zn, 6 % Pb, 85 % Cu.

Бронзы по сравнению с латунью обладают лучшими механическими, ан-

тифрикционными свойствами и коррозионной стойкостью.

Оловянистые бронзы. Наибольшее практическое значение имеют сплавы, содержащие до 10...12 % Sn.. Предельная растворимость олова в меди 15,8%, однако в реальных условиях кристаллизации и охлаждения предельная растворимость снижается примерно до 6 %. К однофазным сплавам относятся бронзы с содержанием олова до 5...6 % и α - фаза, представляет твердый раствор олова в меди с ГЦК - решеткой. При большем содержании олова наряду с α -раствором присутствует эвтектоид ($\alpha + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$). Предел прочности бронзы возрастает с увеличением олова, но при его высоких концентрациях резко снижается из-за большего количества хрупкого интерметаллида $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$.

Оловянистые бронзы обычно легируют Zn, Pb, Ni, P. Цинк улучшает технологические свойства бронзы и удешевляет ее. Фосфор улучшает литейные свойства. Для изготовления художественного литья содержание фосфора может достигать 1 %. Свинец (до 3...5 %) вводится в бронзу для улучшения ее обрабатываемости резанием. Никель повышает механические свойства, коррозионную стойкость и плотность отливок, уменьшает ликвацию. Среди медных сплавов оловянистые бронзы имеют самую низкую линейную усадку (0,8 % при литье в землю и 1,4 % - в металлическую форму).

Оловянистые деформируемые бронзы Бр0Ф7-0,2, БрОЦС4-4-4, БрОЦ4-3 и др. имеют более высокую прочность, упругость, сопротивление усталости, чем литейные. Их используют для изготовления подшипников скольжения, шестерен, трубок контрольно - измерительных и др. приборов, манометрических пружин и т.д.

Литейные оловянистые бронзы. Жидкотекучесть их ниже, чем других бронз. Бронзы БрОЗЦ7С5Н, Бр010Ф1, Бр06Ц6С3, Бр05С25 и др. применяются для изготовления арматуры, работающей в воде и водяном паре, подшипников, шестерен, втулок.

Алюминиевые бронзы отличаются высокими механическими антикоррозионными свойствами, жидкотекучестью, малой склонностью к дендрит-

ной ликвации. Из-за большой усадки трудно получить сложную фасонную отливку. Они морозостойки, не магнитны, не дают искры при ударах. По коррозионной стойкости превосходят латуни и оловянистые бронзы.

Алюминий растворяется в меди, образуя α - твердый раствор замещения с пределом растворимости 9,4 %. При большем содержании в структуре появляется эвтектоид ($\alpha + \gamma^I$); γ^I - интерметаллид $\text{Cu}_{32}\text{Al}_9$.

Однофазные бронзы БрА5, БрА7 имеют хорошую пластичность и относятся к деформируемым. Обладают наилучшим сочетанием прочности и пластичности: $\sigma_B = 400...450 \text{ МПа}$, $\delta = 60 \%$.

Двухфазные бронзы ($\alpha + \gamma^I$) имеют повышенную прочность до 600 МПа, но пластичность заметно ниже $\delta = (35...45) \%$. Эти сплавы упрочняются термообработкой и дополнительно легируются Fe, Ni, Mn.

Железо измельчает зерно и повышает механические и антифрикционные свойства алюминиевых бронз. Никель улучшает механические свойства и износостойкость, температуру рекристаллизации и коррозионную стойкость. Марганец повышает технологические и коррозионные свойства.

Бронзы БрАЖН10-4-4, БрАЖМц10-3-1-5 и др. применяются для изготовления зубчатых колес, деталей турбин, седел клапанов и других деталей, работающих в тяжелых условиях износа при повышенных температурах до 400 °С, корпуса насосов, клапанные коробки и др.

Закалка проводится с температуры 950 °С, после чего бронзы подвергают старению при 250...300 °С в течение 2...3 ч.

Кремнистые бронзы применяются в качестве заменителей оловянистых бронз. До 3 % кремний растворяется в меди и образуется однофазный α твердый раствор. При большем содержании кремния появляется твердая и хрупкая γ -фаза. Никель и марганец улучшает механические и коррозионные свойства. Они не теряют пластичности при низких температурах, хорошо паяются, обрабатываются давлением, немагнитны и не дают искры при ударах. Их используют для деталей, работающих до 500 °С, а также в агрессив-

ных средах (пресная, морская вода).

Бронзы БрКН1-3, БрКМц 3-1 применяют для изготовления пружин, антифрикционных деталей, испарителей и др.

Бериллиевые бронзы. Содержат 2...2,5 % Be. Эти сплавы упрочняются термической обработкой. Предельная растворимость бериллия в меди при 866 °С составляет 2,7 %, при 600 °С - 1,5 %, а при 300 °С всего 0,2 %. Закалка проводится при 780 °С в воде и старение при 300 °С в течение 3ч. Сплав упрочняется за счет выделения дисперсных частиц γ -фазы CuBe, что приводит к резкому повышению прочности до 1250 МПа при $\delta = 3...5$ %. Бронзы БрБ2, БрБНТ1,9 и БрБНТ1,7 имеют высокую прочность, упругость, коррозионную стойкость, жаропрочность, немагнитны, искробезопасны (искра не образуется при размыкании электрических контактов). Применяются для мембран, пружин, электрических контактов.

Свинцовистые бронзы. Свинец практически не растворяется в жидкой меди. Поэтому сплавы после затвердевания состоят из кристаллов меди и включений свинца. Такая структура обеспечивает высокие антифрикционные свойства. Бронза БрС30 применяется для изготовления вкладышей подшипников скольжения, работающих при повышенных давлениях и с большими скоростями. По сравнению с оловянистыми бронзами, теплопроводность ее в 4 раза больше, поэтому она хорошо отводит теплоту, возникающую при трении. Прочность этих бронз невысокая $\sigma_B = 60$ МПа, $\delta = 4$ %.

3.4 Коррозионная стойкость Ti и его сплавов

Среди многих металлов, сталей и сплавов Ti и сплавы на его основе отличаются уникальным сочетанием свойств. Они имеют высокие прочность и коррозионную стойкость наряду с хорошими технологическими свойствами. Это, в частности, обуславливает более высокие темпы роста производства Ti в развитых странах по сравнению с другими цветными конструкционными металлами.

Ti применяют для изготовления аппаратов и оборудования химической, гидрометаллургической, пищевой и других отраслей промышленности.

Ti стоек против коррозии в природных агрессивных средах, особенно в морской воде. В связи с этим его используют при строительстве подводных лодок глубокого погружения, опреснительных установок и т.п.

Рассмотрим кратко природу коррозионной стойкости и особенности коррозионно-электрохимического поведения Ti и его сплавов в различных условиях.

Оксиды на поверхности Ti образуются в ходе его окисления на воздухе, анодного окисления, а также при самопассивации в сильноокислительных, нейтральных и слабокислых растворах. Следует отметить, что пассивация Ti в электрохимических средах происходит только в присутствии воды. Это свидетельствует об участии в образовании защитных плёнок оксидов O_2 , содержащегося в воде, а не O_2 в молекулярном состоянии, который растворён в электролитах.

Важной особенностью Ti является высокое сродство к H_2 . Гидриды на поверхности Ti образуются при его коррозии в растворах HCl и H_2SO_4 , а также при растворении Ti в плавиковой кислоте.

Коррозия Ti в средах разной агрессивности протекает при более положительных электродных потенциалах, чем его собственный стандартный потенциал. Это означает, что происходит анодное торможение коррозионного процесса. В случае, когда поверхность металла находится в активном состоянии, процесс растворения Ti может замедляться вследствие образования на поверхности оксидов и гидридов.

Наивысшей коррозионной стойкостью Ti обладает, если значения его электродного потенциала находятся в области пассивного состояния. К основным причинам, способствующим пассивации Ti, относят:

- очень отрицательные значения электродных потенциалов пассивации и полной пассивации; низкие значения токов пассивации и пассивного состояния;

- высокое положительное значение электродного потенциала питтингообразования;

- устойчивость пассивного состояния металла даже в растворах, содержащих большие концентрации хлор-ионов.

Растворение Ti в пассивном состоянии происходит по механизму электрохимического перехода ионов Ti через пассивную плёнку с её одновременным химическим растворением.

Исследования электрохимического поведения Ti в различных условиях показали, что оксидная плёнка, образующаяся на поверхности металла, играет по своей роли в коррозионном процессе полупроводник n - типа: катодный процесс восстановления окислителя протекает без особых затруднений, в то время как анодный процесс окисления сильно замедляется.

Если сравнить стандартные электродные потенциалы Ti и таких технически важных металлов, как Fe, Cr, Ni, Mo, Ta, Nb, Zr, то можно легко убедиться, что Ti в их ряду является одним из наиболее термодинамически неустойчивых. Однако его коррозионная стойкость значительно выше, чем у многих перечисленных металлов. Ti легче пассивируется, чем Fe, Ni, Cr. Mo, Ta, Nb, Zr ещё более склонны к пассивации, чем Ti, вследствие происходящей в коррозионной среде самопассивации без применения внешней анодной поляризации. Тем не менее, при положительных электродных потенциалах, Mo, Cr и Ni имеют область перепассивации, в которой они растворяются в виде ионов более высокой валентности, в то время как у Ti подобная область перепассивации в кислых средах не наблюдается. Zr более стоек, чем Ti, в растворах HCl, H₂SO₄ и других кислот. Но при анодной поляризации в растворах HCl Zr подвержен растворению с образованием питтингов. Таким образом, лишь Ta и Nb превосходят Ti по коррозионной стойкости, что обусловлено их более лёгкой пассивируемостью и большей устойчивостью пассивного состояния.

В некоторых агрессивных промышленных средах Ti по коррозионной стойкости превосходит нержавеющие стали, Al и его сплавы, а также ряд других известных материалов.

Ti стоек в окислительных средах даже в присутствии большого количества хлор-ионов, но подвержен коррозии в растворах восстановительных кислот (HCl, H₂SO₄). Его стойкость в этих кислотах можно повысить путем добавления в раствор малых доз окислителей (например, HNO₃, Cl₂, ионы Ti⁴⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ и др.) или ингибиторов анодного действия (окислительные ингибиторы).

Ti отличается высокой коррозионной стойкостью в морской, промышленной, сельской и некоторых других атмосферах. Он стоек в большинстве органических кислот. Лишь в муравьиной, щавелевой, винной, лимонной кислотах, а также в смеси ледяной уксусной кислоты с уксусным ангидридом Ti подвержен интенсивной коррозии.

Введение в Ti легирующих элементов существенно улучшает его механические свойства и повышает коррозионную стойкость. Как правило, сплавы на основе Ti имеют прочность и жаростойкость, превосходящие таковые у Ti.

Коррозионную стойкость Ti можно также повысить путем его легирования элементами, улучшающими анодную пассивируемость (Mo, Ta, Nb, Zr, Cr и др.) или повышающими катодную эффективность (Pd, Pt, Ru, Re и др.). Разработанные таким образом сплавы, содержащие, например, Mo, Ta, Nb, Zr, очень стойки в растворах различных кислот. Наибольший эффект улучшения свойств достигается при введении Pd, Mo и Ta.

Титановые сплавы, содержащие 30 % Mo, характеризуются высокой коррозионной стойкостью в растворах солей, HCl, H₃PO₄, а также в кипящих растворах FeCl₃, CuCl₂. Однако в окислительных средах скорость коррозии сплавов возрастает. Следует отметить, что сплавы на основе Ti имеют наилучшее сочетание механических свойств и коррозионной стойкости при на-

личии 32 - 34 % Мо. Эти сплавы отличаются удовлетворительной свариваемостью.

Сплавы Ti с Ta обладают повышенной коррозионной стойкостью в кислотах. Так, сплав с 20 % Ta и более стоек в 5 %-ной HCl при 100 °C. В присутствии окислителей (например, Cl₂) сплавы с 5 % Ta имеют высокую коррозионную стойкость в 18 %-ной HCl при 90 °C.

3.5 Магний

Магний — наиболее активный металл в электрохимическом ряду напряжений, используемый как конструкционный материал. Его низкая плотность (1,7 г/см³) делает его особенно ценным там, где она является определяющим фактором. Он пассивируется в воде и в присутствии и без кислорода. Растворенный кислород мало влияет на скорость коррозии, которая большей частью происходит с выделением водорода.

Некоторые исследователи считают, что магний при анодном растворении в значительной степени переходит в раствор в виде Mg⁺, который затем восстанавливает воду, образуя Mg²⁺ и H₂.

Коррозионная стойкость магния зависит от чистоты металла даже в большей степени, чем алюминия. Магний, очищенный дистилляцией, корродирует, например, в морской воде со скоростью 0,254 мм/год, приблизительно в два раза быстрее железа, но технический магний корродирует со скоростью, в 100-500 раз большей, и с выделением водорода. Примесями в техническом Mg, вызывающими высокую скорость его коррозии, являются железо и в меньшей степени никель и медь. Их влияние становится заметным лишь выше некоторой критической концентрации, которую называют пределом допуска. Для железа предел допуска равен 0,017 %, для никеля и меди он равен 0,0005 и 0,1 % соответственно. Добавки марганца или цинка повышают эти пределы. Механизм влияния этих добавок, по крайней мере, в случае марганца, по-видимому, заключается в образовании нерастворимого интерметаллического соединения, содержащего железо. Это соединение тяжелее

магния и так же, как в случае алюминия, осаждается на дно расплава, снижая, таким образом, содержание железа в отливке. Вследствие этого железо связывается и не может служить локальным катодом.

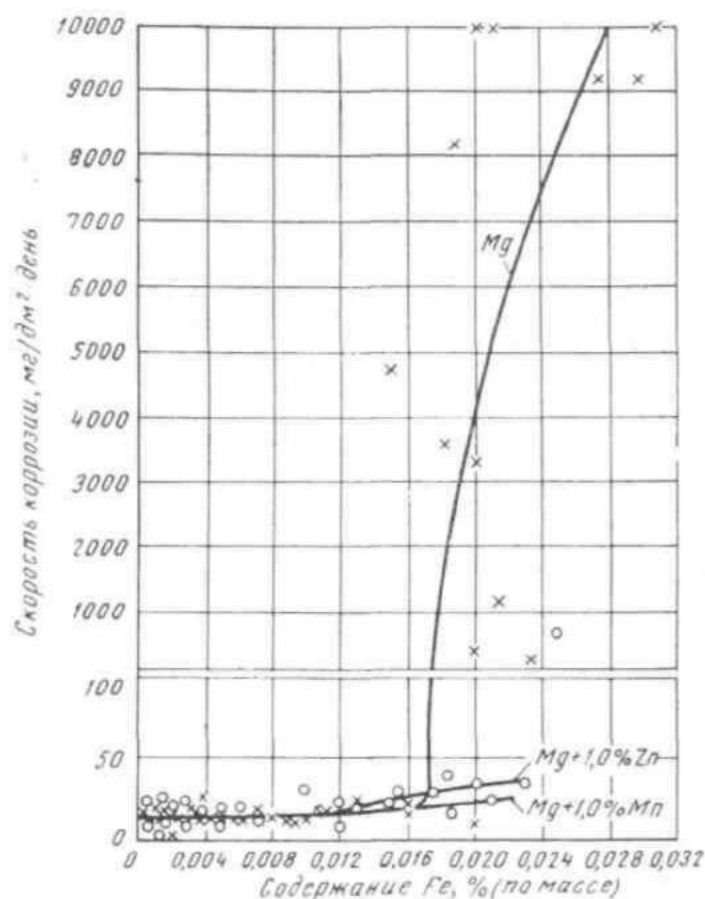


Рисунок 33 - Коррозия магния в 3 %-ном NaCl при периодическом погружении. Продолжительность испытания недель. Виден предел допуска для примеси железа и благотворное влияние легирования Zn и Mn (Хенеуелт, Нельсон, Пелобет)

Применение магниевых сплавов в конструкциях ограничивается главным образом следующим:

1. Склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением во влажной атмосфере. Сплавы с 1,5% Mn, 3% Zn и 0,7 % Zr считаются среди магниевых сплавов относительно стойкими [19].

2. Интенсивной коррозией магния и магниевых сплавов при контакте с другими металлами. Алюминиевые сплавы, в состав которых входит некото-

рое количество магния (например, типы 5050, 5052, 5056), меньше других разрушаются под действием щелочной среды, возникающей при работе пары Mg-Al, и, следовательно, могут применяться в контакте с магнием. Удовлетворителен также и чистый алюминий. Магний следует изолировать от контакта с другими металлами, например головками болта или винта, изоляционными прокладками. Эти прокладки, увеличивая сопротивление в электролите, уменьшают влияние контакта.

Магний стоек:

1. В атмосфере; сплавы должны быть свободны от напряжений, чтобы избежать коррозионного растрескивания; во влажной атмосфере нельзя прилагать больших нагрузок.
2. В дистиллированной воде; следует принимать те же предосторожности, что и в атмосфере.
3. В растворах, содержащих $> 2\%$ HF, образуется защитная пленка MgF_2 . На поверхности раздела раствор-воздух может возникнуть питтинг. Скорость коррозии сплава с 8% Al, $0,2\%$ Mn в 5% -ной HF равна $23\text{ мг/дм}^2\text{-сутки}$; в 48% -ной HF $0,5\text{ мг/дм}^2\text{-сутки}$.
4. В щелочах; в отличие от алюминия магний стоек в щелочах. Скорость коррозии в растворе 48% NaOH, 4% NaCl равна $2\text{ мг/дм}^2\text{-сутки}$ (для магния высокой чистоты). При температуре выше 60°C скорость заметно увеличивается.

Магний не стоек:

1. В воде, содержащей следы ионов тяжелых металлов.
2. В морской воде.
3. В неорганических и органических кислотах, растворах солей, имеющих кислую реакцию (например, соли аммония).
4. В метиловом спирте (безводном); образуется метилат магния. Реакция может быть замедлена $(NH_4)_2S$, H_2CrO_4 , скипидаром или диметилглиокси-

мом.

5. В бензинах, содержащих соединения свинца.

6. В CCl_2F_2 (фреон) с водой. Безводный фреон не агрессивен. Подробнее со свойствами алюминия и магния можно ознакомиться в литературе [20-23].

3.6 Коррозионная стойкость Ni и его сплавов

Ni относится к металлам более термодинамически стойким, чем Fe. Его стандартный электродный потенциал составляет минус 0,25 В.

Ni обладает высокой коррозионной стойкостью в разбавленных неокислительных кислотах (например, HCl , H_2SO_4) в отсутствие растворённого O_2 . В окислительных средах скорость коррозии Ni возрастает не всегда, так как он имеет склонность к пассивации, что значительно увеличивает коррозионную стойкость (особенно в нейтральных и щелочных растворах).

Ni является важным конструкционным материалом в химическом аппаростроении. Его широко применяют для изготовления оборудования, контактирующего со щелочными растворами.

Ni также используют в качестве матрицы или легирующего элемента при создании коррозионностойких сталей и сплавов или сплавов с особыми физическими свойствами. К наиболее известным коррозионностойким сплавам на основе Ni относятся: монель (70 % Ni и 30 % Cu), Н70М27Ф или соответствующие ему хастеллой А и В, Х15Н55М27Ф или соответствующий ему хастеллой С. Кроме того, к коррозионностойким сплавам на основе Ni относят сплавы типа Fe-N, литые сплавы типа Ni-Si-Cu, которые были достаточно подробно рассмотрены в предыдущих разделах.

Монель имеет высокую коррозионную стойкость в водяном паре при повышенных температурах, морской воде, растворах солей, в разбавленных растворах неорганических кислот неокислительного характера (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4), органических кислотах, Щелочах, в плавиковой кислоте при ограниченном доступе окислителя O_2 , содержащегося в воздухе.

Монель применяют, в частности, для изготовления испарители, теплообменников, насосов, работающих в морской воде.

Сплавы типа Ni-Mo и Ni-Cr-Mo стойки в высокоагрессивных средах, таких, как HCl и H₂SO₄, влажный хлористый водород и др.

3.7 Цирконий

Цирконий по своему положению в ряду напряжений — активный металл, но обычно находится в очень стойком пассивном состоянии. Температура плавления циркония 1852 °С, плотность 6 45 г/см³. Он легко реагирует при высоких температурах с O₂, N₂ и H₂. Несколько необычное свойство — высокая растворимость кислорода в твердом цирконии. Согласно диаграмме состояния O₂-Zr, в твердом растворе кислорода может содержаться до 29 % (ат.) [6,7 % (по массе)]. В твердом растворе Zr может содержаться до 25% (ат.) (4,8% (по массе) N₂). Цирконий реагирует с воздухом, причем образуются и окислы, и нитриды циркония, однако эти реакции идут достаточно медленно и возможна горячая прокатка при 600...750 °С.

Технический цирконий, применяемый главным образом в химической промышленности, как коррозионностойкий материал содержит до 2,5 % Hf, который трудно отделим от Zr из-за сходных химических свойств циркония и гафния. Такое количество гафния в цирконии не отражается заметно на его коррозионных свойствах. Чистый металл с малым содержанием гафния (макс. 0,02 %) обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов, что делает его особенно пригодным в ядерной технике.

Интересное коррозионное свойство циркония — его стойкость в растворах щелочей всех концентраций при температурах вплоть до кипения. Он также стоек в расплавленном NaOH. В этом отношении он отличается от Ta и в меньшей степени от Ti, которые корродируют в горячих щелочах. Цирконий стоек в соляной и азотной кислотах всех концентраций и в H₂SO₄ < 70 % вплоть до температур кипения. Для хорошей стойкости в HCl и подобных средах в металле должно быть низкое содержание углерода (< 0,06 %). В ки-

пущей 20 % -ной HCl наблюдается резкое изменение скорости коррозии после определенного времени выдержки. Конечная скорость, которая выше начальной, обычно менее 0,114 мм/год.

Цирконий не стоек в окислительных растворах хлоридов металла, например в горячем растворе FeCl_3 (появляется хрупкость), а также в HF и кремнефтористоводородной кислоте.

Хорошая стойкость циркония в деаэрированной горячей воде и паре представляет особый интерес для ядерной энергетики. Металл или его сплавы могут находиться при температурах ниже 425 °C обычно в течение длительного времени без явно выраженной коррозии. Скорость воздействия сначала низкая, но после выдержки продолжительностью от минут до лет в зависимости от температуры скорость внезапно возрастает. Считают, что это явление возникает и у чистого и у загрязненного циркония после увеличения массы на 35-50 мг/дм². Подобное увеличение скорости окисления может происходить и при более высоких приростах в массе. Если цирконий загрязнен азотом (> 0,005 %) или углеродом (> 0,04 %), увеличение скорости коррозии может произойти при более низких температурах. Опасное влияние азота в этом отношении понижается легированием оловом от 1,5 до 2,5 % в комбинации с меньшими количествами Fe, Ni и Cr. Такие сплавы называются циркаллой.

Опыты показывают, что окисление протекает при диффузии ионов кислорода в направлении к поверхности раздела металл-окисел (анионный дефект решетки). Было предположено, что трехвалентные ионы азота в решетке ZrO_2 повышают концентрацию анионного дефекта и тем самым увеличивают скорость диффузии ионов кислорода. Если бы такой механизм был правлен, то скорость окисления в O_2 также должна была бы измениться, чего нет. Положение усложняется тем, что легирование оловом заметно повышает скорость коррозии циркония в воде, но при совместном легировании оловом и небольшими количествами железа, никеля и в меньшей степени хрома коррозионная стойкость повышается, и вредное влияние азота исчезает.

Причина, вызывающая увеличение скорости коррозии, не вполне понятна. Было высказано предположение, что утолщение окисла и возрастание в нем напряжений приводят к образованию трещин. Однако, если металл окисляется в O_2 аналогичного повышения скорости коррозии нет. Это явление в кислороде наблюдается только после значительно более длинных выдержек, когда образуются значительно более толстые окисные пленки. Водород, образующийся при разложении воды, оказывает существенное влияние. Часть водорода, которая растворяется в металле, увеличивает скорость окисления. Результаты рентгеновского анализа окислов, которые получаются в воде, указывают, что в этих условиях и в начальный период, и после ускорения окисления образуется моноклиническая модификация ZrO_2 . Имеются указания, что первоначально образовавшийся окисел является тетрагональной модификацией.

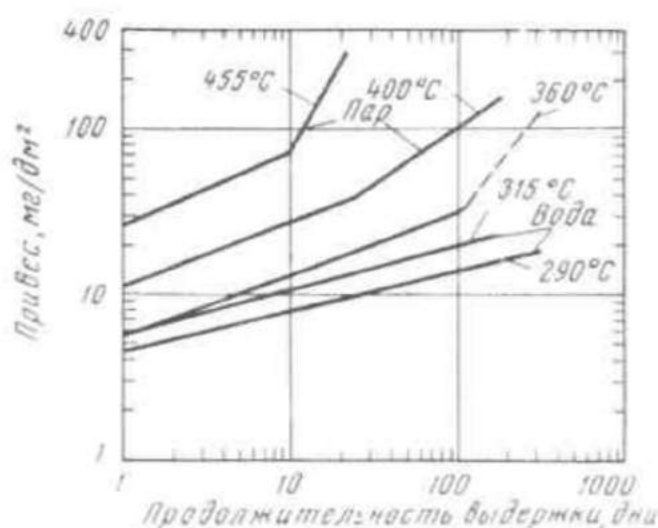


Рисунок 34 - Коррозия сплава циркаллоя 2 в воде и в паре при высокой температуре; показано время испытания, после которого скорость коррозии резко возрастает (Томас)

Коррозионная стойкость циркаллоя 2 [1,5 % Sn, 0,12 % Fe, 0,10 % Cr, 0,05% Ni, 6×10^{-3} % N₂ (макс), 5×10^{-3} % Al (макс), 5×10^{-3} % Ti (макс)] в воде и паре указана на рисунке 34.

Цирконий стоек:

1. В щелочах. При всех концентрациях вплоть до температуры кипения, включая расплавленную щелочь.
2. В соляной кислоте. При всех концентрациях вплоть до температуры кипения. Выше температуры кипения под давлением возникает хрупкость металла и более высокие скорости коррозии.
3. В азотной кислоте. При всех концентрациях вплоть до температуры кипения, включая красную дымящуюся кислоту.
4. В кипящей серной кислоте при концентрации меньше 70 %.
5. В кипящей фосфорной кислоте при концентрации меньше 55 % H_3PO_4 .
6. В кипящей муравьиной, уксусной, молочной и лимонной кислотах.
7. В морской воде (скорость коррозии меньше 0,0025 мм/год, продолжительность испытания 15,5 недель).

Цирконий не стоек:

1. В растворах хлоридов металлов-окислителей, например FeCl_3 , CuCl_2 (скорость коррозии в 10 % -ной FeCl_3 при 100 °C 3,8 мм/год).
2. В HF , H_2SiF_6 .
3. Во влажном хлоре.
4. В O_2 , N_2 , H_2 при повышенных температурах.
5. В царской водке.
6. В кипящей трихлоруксусной кислоте.
7. В кипящем растворе CaCl_2 , концентрированнее 55 %.

3.8 Тантал

Среди всех известных металлов тантал (точка плавления 3000 °C, плотность 16,6 г/см³) обладает самой стойкой пассивностью. Он сохраняет пассивность в кипящих кислотах, например HCl , HNO_3 и H_2SO_4 , во влажном хлоре или растворах FeCl_3 при температурах выше комнатной. Такая корро-

зионная стойкость дает возможность предположить, что его Фладе-потенциал отрицательнее потенциала водородного электрода в данных средах и что на низкий пассивирующий ток не влияет присутствие Cl^- . Из-за высокой коррозионной стойкости в кислотах тантал применяют в аппаратах химической промышленности, например при концентрировании H_2SO_4 или в системах поглощения HCl . Листовой тантал для футеровки может быть очень тонким, например 0,03 мм, что позволяет широко использовать его, несмотря на высокую стоимость.

Тантал корродирует в щелочах и HF . Он легко охрупчивается водородом при комнатной температуре, когда катодно поляризуется или когда образует в электролите пару с металлом, более активным в электрохимическом ряду. Охрупчивание катодно выделяющимся водородом может быть устранено контактом с металлом очень небольшой площади с низким перенапряжением, например с Pt. Ион водорода будет разряжаться на платине, вместо того чтобы растворяться в тантале. Благодаря образованию гальванической пары с Pt хрупкость, вызываемая водородом, выделяющимся при коррозии, также будет устранена. Например, тантал не становится хрупким в концентрированной HCl при температурах кипения, но охрупчивается при 190 °C под давлением. Если же тантал находится в контакте с платиной, при соотношении площади не менее $\text{Pt} : \text{Ta} = 1 : 10000$ охрупчивания не происходит. Платина может быть прикреплена к танталу клепкой, сваркой или же осаждена электролизом. Восстановить нормальные свойства металла, ставшего хрупким вследствие выделения на нем, как на катоде, водорода или вследствие наводороживания при высоких температурах, можно только нагревом в вакууме.

Тантал стоек:

1. В соляной кислоте всех концентраций вплоть до температуры кипения.
2. В азотной кислоте всех концентраций до температуры кипения и вы-

ше ее.

3. В серной кислоте всех концентраций (исключая дымящуюся) при температуре ниже 175 °С. Дымящаяся кислота разрушает Та при комнатной температуре.

4. В хромовой кислоте горячей и холодной.

5. В фосфорной кислоте — стоек во всех концентрациях, вплоть до температур кипения, а в некоторых случаях и выше. Для 85 % -ной H_3PO_4 при 225 °С скорость коррозии 0,089 мм/год. Коррозия происходит при более низких температурах, если кислота загрязнена HF (> 4 мг/л).

6. В газообразных галоидах во влажном или сухом Cl_2 до 150 °С, в Br_2 — до 175 °С.

7. В царской водке.

8. В окислительных растворах хлоридов металлов горячих или холодных, например $FeCl_3$, $CuCl_2$.

9. В органических кислотах, молочной, щавелевой, уксусной.

Тантал не стоек:

1. В щелочах; возникает хрупкость, например в 5 % -ном NaOH при 100 °С.

2. В HF, фторидах, находящихся в незначительной концентрации (следы).

3. В дымящейся серной кислоте.

4. В кислороде, азоте, водороде при повышенных температурах. Скорость окисления на воздухе становится заметной при температуре выше 250 °С.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Свинец. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.

2. Алюминий. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.

3. Медь. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость. Латунь и

бронзы.

4. Титан. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.
5. Магний. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.
6. Никель. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.
7. Цирконий. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.
8. Тантал. Характеристика, сплавы, коррозионная стойкость.

ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1 Классификация коррозионностойких неметаллических материалов

В современных конструкциях наряду с металлами и сплавами все большее применение находят различные неметаллические материалы. К их числу относятся пластические массы (пластмассы), керамика, бетон, дерево, стекло и др.

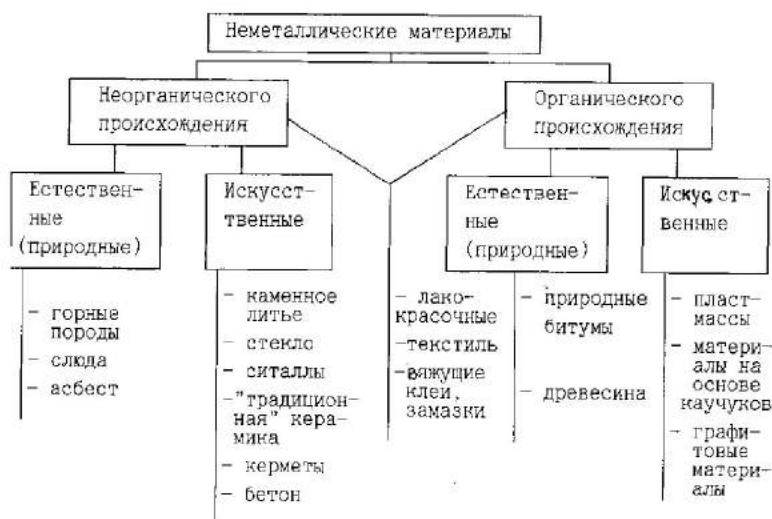


Рисунок 35 - Классификация неметаллических материалов

4.2 Коррозионностойкие неметаллические покрытия

По существу *силикатные эмали* представляют собой наплавленные на

металл стеклянные покрытия с соответствующими коэффициентами термического расширения. Эмаль в виде порошка (фритты) наносят на протравленную или подготовленную каким-либо другим способом поверхность металла и нагревают в печи до температур, вызывающих размягчение эмали. Можно наносить несколько слоев покрытий. Эмали в основном наносят на сталь, однако некоторые из них могут быть нанесены также на медь, латунь и алюминий.

Помимо декоративного назначения, эмали эффективно защищают основной металл от коррозии во многих средах. Эмали, которые в основном состоят из щелочных боросиликатов, могут быть составлены так, что приобретают стойкость к воздействию сильных кислот или слабых щелочей либо к обоим типам соединений. Их высокая защитная способность обусловлена непроницаемостью по отношению к воде и кислороду, а также стойкостью к повышению температуры. Такие покрытия можно применять в защищаемых катодной поляризацией резервуарах для горячей воды. При одновременной электрохимической защите существование пор в покрытиях допускается, но при отсутствии электрохимической защиты в покрытии не должно быть, ни единого дефекта. В эмалированных сосудах для пищевой и химической промышленности нельзя допускать в покрытии возникновения трещин или других дефектов. К основным недостаткам таких покрытий относятся хрупкость и растрескивание при тепловых ударах. При появлении повреждений их в некоторых случаях можно ликвидировать, тампонируя трещины золотой или танталовой фольгой.

Эмалированные стали сохраняются в атмосфере в течение многих лет (кожух бензинового насоса, рекламные вывески, декоративные панели на зданиях и т.п.). Со временем происходит разрушение, в покрытии образуются сетки трещин, в которых появляется ржавчина. Силикатные эмали используют также для защиты от газов при высоких температурах, например в выхлопных трубах самолетов. Проведенные Бюро стандартов испытания показали, что в грунтах эти покрытия имеют длительный срок службы.

Покрyтия портландцементом. К преимуществам этого вида покрытий относятся низкая стоимость, близость коэффициента расширения цемента ($1,0 \times 10^{-5}$ град) и стали ($1,2 \times 10^{-5}$ град) и легкость нанесения и ремонта. Эти покрытия можно наносить методом центробежного литья (в частности, на внутреннюю поверхность трубопроводов), ручным способом (мастерком) или напылением. Обычно толщину покрытий выбирают от 0,5 до 2,5 см; при этом более толстые покрытия, как правило, армируют проволоочной сеткой.

Покрyтия портландцементом применяют для защиты водопроводных труб из литейного чугуна или стали от воды или почвы либо от того и другого одновременно. Практика работы покрытий показала их отличные свойства. Некоторые покрытия этого вида проработали в Новой Англии в течение более 60 лет. Помимо этого, покрытия портландцементом наносят на внутреннюю поверхность резервуаров для горячей или холодной воды, нефтехранилищ и емкостей для хранения химических продуктов. Их также используют для защиты от коррозии в морской или рудничной воде. На отверждение подобных покрытий обычно требуется от 8 до 10 суток.

Недостатки покрытий портландцементом связаны с их чувствительностью к разрушению при механических или тепловых ударах. Однако в открытых резервуарах можно легко устранять дефектные участки в покрытии, замазывая их свежими порциями цемента.

В трубопроводах для холодной воды небольшие трещины в покрытии автоматически забиваются защитными продуктами коррозии, состоящими из ржавчины и щелочи, выщелачивающейся из цемента. В водах с высокими содержаниями сульфатов портландцемент может разъедаться, однако в настоящее время имеются цементы с повышенной стойкостью в таких водах.

К разряду покрытий, получаемых химической обработкой металла, относятся защитные покрытия, образующиеся в результате химического взаимодействия непосредственно на поверхности металла. Сюда входят такие покрытия, как $PbSO_4$, образующиеся при выдержке свинца в H_2SO_4 , или фторид железа, образующийся в стальных контейнерах фтористоводородной кисло-

ты ($> 65\% \text{ HF}$).

Фосфатные покрытия на стали (паркеризация, бондеризация) получают нанесением кистью или напылением на чистую поверхность стали холодных или горячих разбавленных растворов ортофосфорной кислоты и ортофосфатов марганца или цинка (например, $\text{ZnHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$). При последующей реакции образуется сетка пористого кристаллического фосфата металла, хорошо сцепленного с поверхностью стали. В некоторых случаях в растворы для фосфатирования с целью ускорения добавляют ускорители, например Cu^{2+} , ClO_3^- или NO_3^- .

Сами по себе фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии. Их используют в основном в качестве подложки под краску, что повышает ее адгезию со сталью и уменьшает коррозию в местах царапин. Иногда фосфатные покрытия пропитывают различными маслами или воском, что в известной степени защищает от ржавления, особенно если указанные вещества содержат ингибиторы коррозии.

Оксидные покрытия на стали можно получить контролируемым высокотемпературным окислением в воздухе либо погружением в горячие концентрированные растворы щелочей, содержащих персульфаты, нитраты или хлораты. Такие покрытия синего, коричневого или черного цвета состоят в основном из Fe_3O_4 и, подобно фосфатным покрытиям, не защищают от коррозии. При обработке ингибированными маслами или воском (парафином), как это часто делают со стволами ружей, достигается некоторая защита.

Оксидные покрытия наносят на алюминий при комнатной температуре анодным окислением Al в соответствующем электролите, например разбавленной серной кислоте при плотностях тока 1 а/дм^2 или более. Этот процесс называется анодированием. При этом образуется пленка Al_2O_3 толщиной от 0,0025 до 0,025 мм. Полученный таким образом оксид можно гидратировать для улучшения его защитных свойств, выдерживая анодированные изделия в паре или горячей воде в течение нескольких минут; этот процесс называют наполнением пленки. При наполнении в горячих разбавленных растворах

хроматов достигают улучшения коррозионной стойкости покрытий. Такие окисные покрытия можно окрашивать в разные цвета непосредственно при анодировании или последующей обработкой в растворе красителей.

Анодирование повышает коррозионную стойкость Al, однако достигаемая при этом дополнительная защита мало эффективна и непропорциональна толщине окисного слоя. Анодирование обеспечивает хорошую основу для нанесения красок на Al.

Хроматные покрытия наносят на цинк погружением очищенного металла на несколько секунд в раствор бихромата натрия, подкисленного H_2SO_4 (например, 200 г/л $Na_2Cr_2O_7$, 8 мл/л H_2SO_4) при комнатной температуре с последующими промывкой и высушиванием. При этом образуется поверхностный слой хромата цинка, имеющий желтоватый цвет и защищающий металл от появления пятен под воздействием конденсирующейся влаги. Этот слой также несколько повышает срок службы цинка в атмосферных условиях. Подобные покрытия были рекомендованы и для нанесения на кадмий.

4.3 Керамические материалы

Керамики в широком смысле слова можно определить как неорганические вещества с ионной и ковалентной межатомной связью (оксиды, карбиды, нитриды и др.).

“Традиционная” керамика имеет более узкое значение термина-изделия из обожженной глины. Содержит значительное количество стеклообразной (аморфной) фазы, которая окружает кристаллические образования. Главным сырьем “традиционных” керамик является глина (смесь соединений, содержащих в различных пропорциях Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O).

“Новые” керамики - в узком смысле слова - различные чистые соединения, такие, как оксиды, карбиды и нитриды.

В настоящее время путем спекания чистых веществ получают детали. Керамику применяют для тепло- и электроизоляторов, для футеровки печей и

высокотемпературных реакторов, фильтров для очистки промышленных газов.

Керамика на основе чистых оксидов. В производстве оксидной керамики используют в основном следующие оксиды: Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CaO , BeO , ThO_2 , UO_2 . Структура керамики однофазная поликристаллическая. Кроме кристаллической фазы, может содержаться небольшое количество газов (поры) и стекловидной фазы, которая образуется в результате наличия примесей в исходных материалах. Температура плавления чистых оксидов превышает 2000°C , поэтому их относят к классу высокоогнеупоров. Оксидная керамика обладает высокой прочностью при сжатии (980 - 3000 МПа). С повышением температуры прочность керамики понижается. Керамика из чистых оксидов, как правило, не подвержена процессу окисления.

Керамика на основе Al_2O_3 (корундовая) обладает высокой прочностью, которая сохраняется при высоких температурах, химически стойка. отличный диэлектрик. Применяется для изготовления деталей высокотемпературных печей, подшипников печных конвейеров, свечей зажигания, резцов, калибров, фильер для протяжки проволоки. Пористую керамику применяют как термоизоляционный материал. Корундовый материал микролит (ЦМ-332) превосходит другие инструментальные материалы (красностойкость до 1200°C). Из микролита изготавливают резцовые пластинки, фильеры, насадки, сопла и др. В загрязненном состоянии в виде крошки корунд применяется как абразивный материал.

Керамика на основе оксида циркония (ZrO_2). Рекомендуемые температуры применения $2000\ldots 2200^\circ\text{C}$. Она используется для изготовления огнеупорных тиглей, для плавки металлов и сплавов, как тепловая изоляция печей, аппаратов и реакторов, в качестве покрытия на металлах, для защиты их от действия температур.

Бескислородная керамика. К тугоплавким бескислородным керамикам относятся карбиды, бориды, нитриды, силициды, сульфиды. Они отличаются высокими огнеупорностью ($2500\ldots 3500^\circ\text{C}$), твердостью (иногда как у алмаза)

и износостойкостью по отношению к агрессивным средам, хрупкостью. Окалиностойкость карбидов и боридов 900...1000 °С, несколько ниже она у нитридов. Силициды могут выдерживать температуру 1300...1700 °С.

Карбиды. Широко применяется карбид кремния - карборунд (SiC). Он имеет высокую жаропрочность (1500...1600 °С), твердость, устойчивость к кислотам и неустойчивостью к щелочам. Применяется в качестве нагревательных стержней, защитных покрытий графита. В заряженном состоянии в виде крошки карборунд применяется как абразивный материал.

Бориды. Эти соединения обладают металлическими свойствами. Имеют высокую электропроводность, износостойкость, твердость, стойки к окислению. Диборид циркония (ZrB_2) используют для изготовления термпар, работающих при температуре свыше 2000 °С в агрессивных средах, труб, емкостей, тиглей. Покрытия из боридов повышают твердость, химическую стойкость и износостойкость изделий.

Силициды отличаются от карбидов и боридов полупроводниковыми свойствами, окалиностойкостью, они стойки к действию кислот и щелочей. Их можно применять при температуре 1300...1700 °С. Дисилицид молибдена (MoSi_2) используется в качестве стабильного электронагревателя в печах при температуре 1700 °С в течение нескольких тысяч часов. Из спеченного MoSi_2 изготавливают лопатки газовых турбин, сопловые вкладыши двигателей; его используют как твердый смазочный материал для подшипников, для защитных покрытий тугоплавких металлов от высокотемпературного окисления.

4.4 Стекло

Стеклом называются все аморфные тела, получаемые переохлаждением расплава, независимо от их химического состава, причем степень переохлаждения такова, что кристаллизация частиц не успеет произойти.

В промышленности под термином "стекла" чаще подразумевают неорганические стекла, в основном кислородсодержащие стекла, представляющие собой раствор химических соединений кислотных и щелочных оксидов.

Стеклообразующими являются кислотные оксиды.

Классификация основных видов стекол по стеклообразующим оксидам приведена в таблице 4.

Химическая стойкость стекол зависит от образующих их компонентов:

- оксиды SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , ZnO обеспечивают высокую стойкость;

- оксиды Li_2O , Na_2O , K_2O , BaO , PbO , наоборот, способствуют химической неустойчивости стекла.

-

Таблица 4 — Классификация основных видов стекол

Стекло	Главные стеклообразующие компоненты
Силикатное	Диоксид кремния (70 – 85 %)
Алюмосиликатное	Оксид алюминия и диоксид кремния
Боросиликатное	Борный ангидрид и диоксид кремния
Алюмоборосиликатное	Борный ангидрид, оксид алюминия и диоксид кремния
Борофторалюмосиликатное	Борный ангидрид, фтор, оксид алюминия и диоксид кремния
Алюмофосфатное	Оксид алюминия и фосфорный ангидрид
Алюмосиликофосфатное	Оксид алюминия, фосфорный ангидрид и диоксид кремния
Силикотитанатное	Диоксиды кремния и титана
Силикоцирконатное	Диоксиды кремния и циркония
Кварцевое	Диоксид кремния (более 99 % SiO_2)

Агрессивные среды по интенсивности действия на стекло располагаются в ряд, изображенный на рисунке 36.

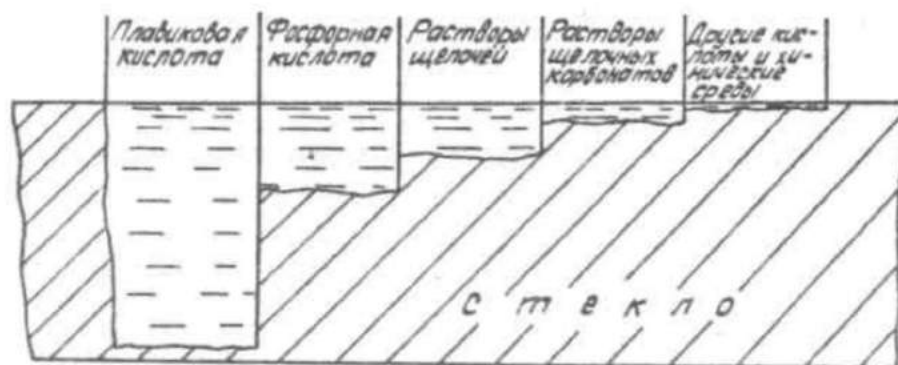


Рисунок 36 – Интенсивность разрушения стекла под действием коррозионных сред

Из силикатных стекол изготавливают трубы диаметром до 120 мм, рассчитанные на давление до 0,8 МПа и температуру до 85 °С. Силикатное стекло используют также в виде плиток для футеровки и для изготовления различного оборудования. Иногда используют для изготовления деталей или труб бoroсиликатное стекло, отличающееся повышенной термостойкостью, что позволяет применять для деталей в интервале температур от минус 50 до плюс 400 °С.

Кварцевое стекло обладает повышенной по сравнению с силикатными стеклами устойчивостью по отношению ко всем минеральным и органическим кислотам любых концентраций при высоких температурах. Исключением являются плавиковая кислота, которая растворяет кварц при комнатной температуре, и фосфорная кислота, разрушающая стекло при температуре выше 250 °С. Разбавленные растворы щелочей при 20 °С на кварцевое стекло не действуют, но концентрированные растворы, особенно при нагревании, заметно его растворяют. Кварцевое стекло непроницаемо для таких агрессивных газов, как хлористый водород, диоксид углерода кислород. Газы могут диффундировать только при температурах выше 1300 °С.

Из кварцевого стекла изготавливают трубы диаметром до 200 мм, чаны, ванны, сосуды для выпаривания и кристаллизации и другое оборудование.

К настоящему времени разработаны рецептуры щелочестойких а также

универсальных кислотощелочестойких стекол, которые в необходимых случаях успешно используются в промышленности.

4.5 Кислотоупорная стеклоэмаль

Кислотоупорная стеклоэмаль представляет собой стеклообразную массу, наносимую в виде тонкого покрытия на металлическую поверхность. Прочность покрытия и адгезия (сцепление) достигаются обжигом детали с нанесенной стекломассой в электропечи при высокой температуре (1300°C).

Основными компонентами в эмали являются *горные породы* (кварцевый песок, глина, мел, полевой шпат) и *плавни* (бура, сода, поташ). Кроме того, в состав стекломассы входит ряд вспомогательных веществ для улучшения технологических характеристик, повышения химической стойкости, придания эмали требуемого цвета и т.д. Обычно покрытие наносится в два слоя, отличающихся друг от друга своими функциями и составом: грунтовые, которые наносятся непосредственно на металлическую поверхность изделия, и покровные, наносимые на грунт.

Эмали наносят на поверхность изделий окунанием, распылением или кистью. После нанесения каждого слоя покрытия проводят обжиг в электрических печах. Обычные кислотоупорные эмали устойчивы к горячим щелочным растворам до 5%-ной концентрации. Специальное кислотощелочеустойчивое покрытие может эксплуатироваться как в кислотах, так и в кипящих растворах едких щелочей концентрации до 10 % и углекислых щелочей концентрации до 40%. Допустимая температура эксплуатации эмалей в жидкой среде составляет $150\ldots 200^{\circ}\text{C}$ (для смешанных эмалей до 150°C), а в газовой среде $450\ldots 700^{\circ}\text{C}$. (для смешанных жаростойких эмалей более 1000°C). Морозостойкость стальной эмалированной аппаратуры достигает минус 70°C , а чугунной - минус 30°C .

Основные недостатки эмалевых покрытий те же, что и у стекла: легкая повреждаемость при механических и тепловых ударах. По имеющимся данным, около 97% эмалированной аппаратуры выходит из строя при деформации.

циях из-за разницы в коэффициентах термического расширения металла и покровного слоя. Качество стекломалевых покрытий у нас в стране постоянно совершенствуется. С помощью кислотоупорной эмали защищают резервуары, реакторы, вакуум-аппараты, автоклавы, дистилляторные и ректификационные установки, теплообменные аппараты, мешалки, трубы, детали их соединений и запорные механизмы, холодильники и др.

4.6 Ситаллы

Это кристаллические стекла получают путем сплавления стекольной шихты специального состава с добавкой нуклеаторов (катализаторов), охлаждения расплава до пластичного состояния, формирования из него изделий методами стекольной технологии и последующей кристаллизацией. Можно также получать изделия из ситаллов методом спекания.

В качестве нуклеаторов применяют соли светочувствительных металлов Au, Ag, Cu, Pt, TiO_2 , фосфористые и фосфатные соединения и др. Нуклеаторы имеют кристаллическую решетку, подобную выделяющимся из стекла кристаллическим фазам, и способны в определенных условиях образовывать центры кристаллизации, приводя к равномерному закристаллизовыванию всей стекломассы.

Ситаллы подразделяют на фотоситаллы, термоситаллы и шлакоситаллы.

Фотоситаллы получают из стекол литиевой системы фотохимическим путем при облучении стекла ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами.

Термоситаллы получают в результате дополнительной термообработки предварительно отформованных изделий.

Шлакоситаллы получают на основе доменных шлаков и катализаторов.

Причина ценных свойств ситаллов (таблица 5) заключается в их исключительной мелкозернистости, почти идеальной поликристаллической структуре. Свойства ситаллов изотропны. В них совершенно отсутствует порис-

тость. По химическим свойствам ситаллы не только не уступают, но и превосходят своих аморфных родственников – стекла (химическая стойкость ситаллов выше в щелочных средах), обладают высокой водо- и газонепроницаемостью. В частности, отмечена высокая стойкость ситаллов в среде агрессивных газов при высоких температурах (хлор, хлористый водород, хлориды и бромиды некоторых металлов и др.).

Из ситаллов изготавливаются детали для двигателей внутреннего сгорания, трубы для химической промышленности, футеровочные плитки, небольшие реакционные аппараты и различные детали химической аппаратуры, абразивы для шлифования, точные калибры и др. В качестве жаростойких покрытий используют для защиты металлов от действия высоких температур (сопла реактивных двигателей, лопасти воздушных компрессоров). Ситаллы используют также для изготовления подшипников, хорошо работающих без смазки при температурах около 540 °С и нагрузках, равных 50% от тех нагрузок, которые выдерживают стальные подшипники.

Удельный вес ситаллов находится в пределах 2,4...2,7 г/см.³. Механические свойства их значительно выше, чем у стекла. Предел прочности при изгибе 250...300 МПа и не изменяется до 700 °С, однако имеют хрупкое разрушение. Электрические свойства ситаллов примерно такие же как у стекла.

Таблица 5 – Свойства ситаллов

Свойства	Технические ситаллы	Шлакоситаллы
Плотность, кг/м ³	2,5 - 2,7	2,5 - 2,6
Температура начала размягчения, °С	1050...1450	960
Термостойкость, °С	> 1000	200...250
Предел прочности при сжатии, МПа	до 500	1000 - 1600
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	120 - 300	90 - 130
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	6 – 14	2,3 – 4

4.7 Графит

Графит — кристаллическая модификация углерода. Графит обладает рядом уникальных свойств: кислотоупорен, не растворяется в органических растворителях, обладает низким коэффициентом трения и высокой электропроводностью, хорошо обрабатывается резанием. На основе графита получают углеграфитовые материалы, из которых изготавливают скользящие электроконтакты, плавильные тигли, литейные формы, подшипниковые материалы и т.д.

Углеграфитовые антифрикционные материалы предназначены для работы без смазки в качестве подшипниковых опор, уплотнительных устройств и других трущихся деталей в интервале температур от минус 200 до плюс 2000 °С при скоростях скольжения до 100 м/с и в агрессивных средах. К ним относятся: графитопластовые антифрикционные материалы на оксидно-кремнийорганическом связующем марок АМС-1, АМС-3, АМС-5; графитопластовые материалы на основе фторопласта-4 марок АФГМ, АФГ-80ВС, 7В-2А; антифрикционные графитизированные материалы марок НИ-ГРАН и НИГРАН-В и др.

Графит для электроэрозионной обработки выпускают в виде брусков марок ЭЭГ и ЭЭПГ; графит марок МГ, ГМЗ, ППГ применяют для изготовления тиглей, оснастки вакуумных печей, нагревателей, защитных чехлов термопар, антикоррозионных и термостойких труб и др.; силицированный графит СГ-М, СГ-Т, СГ-П используют для изготовления электронагревателей, работающих в окислительных газовых средах; боросилицированный графит БСТ-30 предназначен для изготовления жаростойкой литейной оснастки; графит для изготовления химической аппаратуры марок АТМ-1 и АТМ-1Т, работающий при температуре до плюс 150 °С.

В химическом машиностроении серийно выпускается теплообменная, реакционная аппаратура и трубопроводы из пропитанного графита и пресс-материала под названием «Антегмит».

4.8 Полиметилметакрилат (органическое стекло)

Это термопластический материал, обладающий прозрачностью, твердостью, стойкостью к атмосферным воздействиям, водостойкостью и стойкостью ко многим минеральным и органическим растворителям, высокими электроизоляционными и антикоррозионными свойствами. Он выпускается в виде прозрачных листов и блоков.

Органические стекла выгодно отличаются от минеральных стекол низкой плотностью, упругостью, отсутствием хрупкости вплоть до минус $(50 - 60) ^\circ\text{C}$, более высокой светопрозрачностью, легкой формуемостью в детали сложной формы, простотой механической обработки, а также свариваемостью и склеиваемостью. Однако по сравнению с минеральными стеклами органические стекла обладают более низкой поверхностной твердостью. Поэтому поверхность органического стекла легко повреждается, и его оптические свойства нарушаются. Теплостойкость органического стекла ниже, чем у минерального; кроме того, органическое стекло легко загорается.

Крупные изделия сферической формы изготавливают из разогретых листов методом формования при помощи вакуума.

Мелкие изделия получают штамповкой заготовок из нагретого листа, вытяжкой и выдуванием горячим воздухом. Органическое стекло растворяется в дихлорэтаноле. Раствор органического стекла в дихлорэтаноле используют в качестве клея для соединения стекла. Сваривают органические стекла методом контактной сварки при $140 \dots 150 ^\circ\text{C}$ и давлении $0,5 - 1,0 \text{ МПа}$. Органическое стекло применяется для изготовления санитарно-технического оборудования, светильников, фонарей, деталей приборов управления.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Классификация неметаллических конструкционных материалов.*
- 2. Коррозионностойкие покрытия. Стеклоэмали. Характеристика, область применения.*
- 3. Коррозионностойкие покрытия. Фосфатные, оксидные и хроматные*

покрытия покрытия. Область применения.

4. Керамики. Виды и область применения.

5. Стекло. Состав и химическая стойкость. Область применения.

6. Ситаллы. Особенности строения, область применения.

7. Органическое стекло. Характеристика, область применения.

8. Графит. Характеристика, область применения.

4.9 Полимерные материалы

Наиболее широко используются пластмассы. Их основой служат преимущественно синтетические продукты, представляющие собой сложные высокомолекулярные органические соединения – **полимеры**.

Полимерами называют вещества, построенные из гигантских молекул, состоящих из элементарных повторяющихся звеньев (цепей).

Молекулярный вес таких высокомолекулярных соединений составляет порядка $10^4 \dots 10^6$.

Помимо обычных полимеров, цепи которых состоят из одинаковых звеньев, существуют также **сополимеры, привитые полимеры и блок-сополимеры**:



Рисунок 37 – Виды полимеров

Побочные ветви полимеров могут содержать различные радикалы (атомы или группы атомов), от химической природы и расположения которых зависят свойства макромолекул. Например:

- 1) COOH , CONH_2 , NH_2 , CN , Cl , F - повышают прочность;
- 2) F и ароматические радикалы C_6H_5 и др. -увеличивают теплостойкость;

3) Cl и др. галогены - сообщают негорючесть и устойчивость к действию кислот и щелочей;

4) C₆H₄OH - улучшает диэлектрические свойства

Молекулы полимеров могут иметь различную форму.

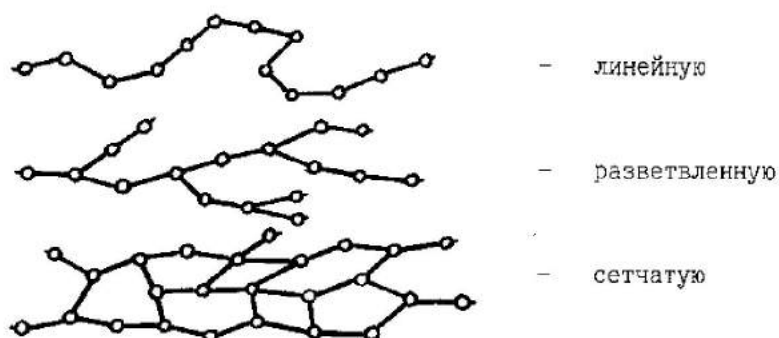


Рисунок 38 - Формы полимеров

Полимеры получают из низкомолекулярных веществ (мономеров) в результате реакций химического синтеза: *полимеризации* и *поликонденсации*; образующиеся при этом продукты часто называют *смолами*.

Полимеризационные смолы получают в результате объединения нескольких ненасыщенных молекул обычно одного и того же вещества (мономера) в более крупные, побочные продукты при этом не образуются.

Примером является образование полиэтилена:

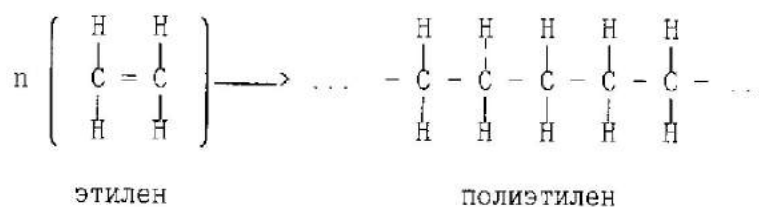


Рисунок 39 – Образование полиэтилена

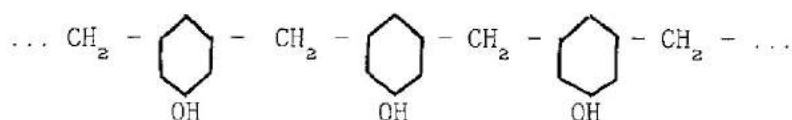
Поликонденсационные смолы - продукт реакции конденсации, которая состоит в образовании больших молекул из молекул различных веществ с

меньшим молекулярным весом, как правило, выделяется побочный продукт (вода):



фенол	формаль-	промежуточное в -во
	дегид	(диоксидифенилметан)

конденсация продукта дает фенолформальдегидную смолу:



Для получения необходимых свойств пластмассы в смолу вводят дополнительные компоненты: **наполнитель** - для изменения свойств полимера в определенных направлениях. **Отвердитель** - для структурирования полимера (амины); **пластификатор** - для повышения эластичности (стеарин, олеиновая кислота); **стабилизатор** - для предохранения полимера от деструкции под действием тепла, света и O_2 воздуха; **смазывающее вещество** - для снижения внутреннего трения в материале в процессе его переработки в изделия и для предотвращения прилипания к поверхности формы.

Так, на основе одного полимера получают большую гамму материалов. С фенолформальдегидной смолой : наполнитель древесная мука - пресспорошок; ткань - текстолит; бумага - гетинакс; с очесами хлопка-волокнит; с древесным шпоном - древесно-слоистые пластики (ДСП).

В зависимости от поведения при нагреве полимеры разделяются на **термопластичные и термореактивные**.

Термопластичные размягчаются при каждом повторном нагреве, такими свойствами обладают линейные полимеры (например, метил -метакрилат, из которого изготавливают органическое стекло "плексиглас").

Термореактивные - при первичном нагреве переходят в вязко-текучее состояние, но затем при этой же высокой температуре теряют свою пластичность и переходят в твердое, нерастворимое состояние. Процесс необратим, т.к. при нагреве происходит изменение структуры (например, фенолформальдегидная смола).

Важнейшие термопластичные смолы: полиакриловые, поливинилхлоридные, полистироловые, полиэтиленовые, производные фторэтилена (фторопласты), полиамидные смолы, эфиры целлюлозы.

Таблица 6 – Строение и химическая стойкость полимеров

Полимерный материал		Химическая стойкость в средах					
Наименование	Структура звена	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	В	К	Щ	О	Р
Полиэтилен	$\cdots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \cdots$	60 – 75	С	С	С	М	М
Полипропилен	$\cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \cdots$	160	С	С	С	М	М
Фторопласты	$\cdots - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \cdots$	260	С	С	С	С	С
Поливинилхлорид	$\cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \cdots$	65 – 80	С	С	С	С	М
Поливиниловый спирт	$\cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \cdots$	35 – 145	Н	Н	Н	Н	М
Поливинилацетат	$\cdots - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}-\text{COCH}_3}{\text{CH}} - \cdots$	30 – 35	М	Н	Н	Н	Н
Фенолформальдегидные смолы	$\cdots - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3) - \cdots$	40 – 160	С	С	Н	С	С
Полиформальдегид	$\cdots - \text{OCH}_2 - \text{OCH}_2 - \cdots$	110 – 120	С	С	С	М	С

Полимерный материал		Химическая стойкость в средах					
Наименование	Структура звена	$T_{max}, ^\circ C$	В	К	Щ	О	Р
Полиамиды	$\cdots - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{R} - \text{NH} - \cdots$	55 – 80	С	Н	М	Н	М
Полиуретаны	$\cdots - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{R} - \text{NH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \cdots$	100	С	Н	Н	Н	М
Полиэфиры ненасыщенные	$\begin{array}{c} \cdots - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} - \cdots \\ \cdots - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH} - \cdots \end{array}$	45 – 90	С	М	Н	Н	М
Поликарбонаты	$\cdots - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \cdots$	20 – 130	С	С	С	С	М
Эпоксидные смолы	$\cdots - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \underset{\text{C}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \cdots$	80 – 110	С	М	М	Н	М

Примечание: С – стоек, М – малостоек, Н – нестойк, T_{max} - теплостойкость, В – вода, К – кислоты, Щ – щелочи, О – окислители, Р – органические растворители

Важнейшие термореактивные смолы: фенолформальдегидные, мочевино-формальдегидные, меламино-формальдегидные, эпоксидные, полиэфирные, полисилоксановые.

Поликарбонаты - это термопластические материалы, обладающие ценными свойствами: высокой поверхностной твердостью, ударной прочностью и теплостойкостью. Они водостойки и стойки к окислительным средам при повышенных температурах. Поликарбонаты совершенно прозрачны и могут быть использованы вместо силикатного стекла. Поликарбонаты применяют для изготовления зубчатых колес, втулок, клапанов, кулачков и других подобных деталей. Поликарбонаты перерабатывают в изделия всеми способами, применяемыми для изготовления изделий из термопластов.

Асбовинил является полимеризационной пластмассой, обладающей термореактивными свойствами, то есть при отверждении он переходит в неплавкое нерастворимое состояние. Асбовинил изготавливают смешением тон-

коизмельченного асбеста с лаком этиноль. В асбовиниловую массу в некоторых случаях можно в качестве наполнителей добавлять и другие порошкообразные материалы (измельченные горные породы, графит и др.), которые улучшают некоторые свойства асбовиниловой массы (непроницаемость, адгезия и др.). Асбовиниловая масса в неотвержденном состоянии применяется главным образом как футеровочная по металлу, керамике и другим материалам.

Фенопласты. Изготавливают на основе фенолформальдегидных смол, они широко распространены благодаря простому и дешевому способу получения сырья и его переработки, а также возможности изготовления из этих материалов сложных изделий. Фенопласты отличаются высокой прочностью, теплостойкостью, химической стойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами.

Из фенолформальдегидных смол с добавкой наполнителей изготавливают пресс-порошки, волокнистые и слоистые пластики.

Текстолит. Это слоистая пластмасса, для которой в качестве наполнителя используется хлопчатобумажная ткань, в качестве связующего — фенолформальдегидная смола.

Текстолит обладает относительно высокой механической прочностью, малой плотностью, высокими антифрикционными свойствами, высокой стойкостью к вибрационным нагрузкам, износоустойчивостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Теплостойкость текстолита 120...125 °С. Текстолит нашел широкое применение как заменитель цветных металлов для вкладышей подшипников прокатных станов в металлургической промышленности, как конструкционный и поделочный материал в авиа- и машиностроении для изготовления шестерен в автомобилях и других технических изделиях, к которым предъявляются высокие механические требования. Текстолитовые шестерни в отличие от металлических работают бесшумно.

Электротехнический текстолит применяют для изготовления электроизоляционных изделий повышенной прочности (изолирующие ролики, пазо-

вые и изолирующие клинья в генераторах, разные изолирующие детали для работы на воздухе и в трансформаторном масле).

Гетинакс. Это слоистая пластмасса на основе фенолформальдегидной смолы и листов бумаги. Гетинакс выпускают под марками А, Б, В, Г.

Гетинакс марок А и В имеет повышенные электрические свойства, марок Б и Г — повышенную механическую прочность. Гетинакс выпускают в виде листов толщиной 0,5 - 50 мм, стержней диаметром до 25 мм и трубок различных диаметров. Гетинакс применяют главным образом как электроизоляционный материал. Выпускают также декоративный гетинакс для отделочных работ. Из гетинакса готовят фасонные изделия технического и бытового назначения.

Асботекстолит — слоистый пластик на основе асбестовой ткани, пропитанный фенолформальдегидной смолой, устойчив к резким колебаниям температуры и влажности, бензостоек, отличается высокими фрикционными, электро- и теплоизоляционными свойствами. Из асботекстолита выполняют тормозные колодки и диски сцепления.

Фаолит является волокнистым формовочным материалом. Он изготавливается на основе фенолформальдегидной смолы и асбеста (фаолит А) или асбеста с графитом (фаолит Т).

4.10 Термопластичные пластмассы

Полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлоридные пластики (винипласт и др.), фторопласты, полиамидные смолы обладают малой термостойкостью (80...100 °С) (кроме фторопласта 200...250 °С), высокими электроизоляционными свойствами, водостойкостью, химической стойкостью. Легко обрабатываются резанием, склеиваются, свариваются.

4.10.1 Полиэтилен

Продукт полимеризации этилена:



этилен

полиэтилен

Молекулярный вес около 20000, плотность 0,92 г/см³, $\sigma_B = 65 \dots 100$ МПа, относительное удлинение $\delta = 150 \dots 500$ %. Пластичность сохраняется до низких температур (минус 70 °С). Полиэтилен водо- и химически стоек. Имеет высокие диэлектрические свойства.

По плотности полиэтилен подразделяют на полиэтилен низкой плотности, получаемый при полимеризации при высоком давлении (ПЭВД), содержащий 55...65 % кристаллической фазы, и полиэтилен высокой плотности, получаемый при низком давлении (ПЭНД), имеющей кристалличность до 74...95 %. Чем выше плотность, тем выше прочность и теплостойкость. Длительно можно применять его при температуре 60...100 °С.

Полиэтилен высокой плотности имеет более высокую температуру плавления и более высокую прочность. Несмотря на то, что он не обладает высокой декоративностью, его можно использовать в качестве облицовочного материала, обладающего достаточной адгезией к металлическим поверхностям.

Полиэтилен низкой плотности более прост в применении, образует более декоративное покрытие, однако он менее прочен. Подобно пентону, нейлону и АБЦ, порошкообразные материалы на основе полиэтилена наносят известными методами: распылением и окунанием с последующей термообработкой для оплавления и формирования покрытия с хорошим внешним видом. Обычно, если требуется высокая коррозионная стойкость, для покрытий промышленных объектов предпочтителен полиэтилен высокой плотности. Толщина покровного слоя зависит от возможности термической обработки металлической подложки, но обычно находится в пределах от 0,1 до 0,8 мм.

Полиэтилен склонен к растрескиванию за счет внутренних напряжений. Особенно это проявляется при его эксплуатации в очень агрессивных средах. Растрескивание усугубляется факторами, влияющими на расширение метал-

лической подложки под воздействием температуры. Указанные дефекты особенно часто проявляются в покрытиях, нанесенных на металлическую ленту. Возможность образования этих дефектов может быть устранена дополнительной термообработкой для снятия внутренних напряжений. Процесс термообработки требует тщательного контроля, особенно когда производится облицовка емкостей и труб. Полиэтилен высокой плотности используют как антикоррозионное покрытие для облицовки дымовых каналов, труб, химических сосудов и емкостей, отдельных частей и механизмов, кабелей и др.

Полиэтилен низкой плотности широко применяют для покрытий изделий домашнего обихода, например холодильников, а также различной проволоки и др., где требуется декоративность и относительно невысокая стоимость.

Недостатком полиэтилена является его подверженность старению. Под старением полимерных материалов понимается самопроизвольное необратимое изменение важнейших технических характеристик, происходящее в результате сложных химических и физических процессов, развивающихся в материале при эксплуатации и хранении. Причинами старения являются свет, теплота, кислород, озон и другие немеханические факторы. Старение ускоряется при многократных деформациях, повышенной температуре. Как правило повышается твердость, хрупкость, наблюдается потеря эластичности.

Изготавливают коррозионностойкие трубы, тройники, уплотнения, прокладки, шланги, пленки, оболочки контейнеров и емкостей для хранения сильных кислот, электроизоляторы.

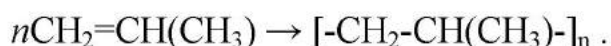
Использование термопластов для антикоррозионных покрытий является новой и перспективной областью. Если до 1950 г. их потребление составляло всего 250 т/год, то в настоящее время потребление достигло 10 тыс. т/год. Известно, что экономически выгодная максимальная толщина красочных пленок редко превышает 0,25 мм, в то время как большинство применяемых термопластиков имеет намного большую толщину покрытия. Однако процесс

их формирования происходит быстрее, чем лакокрасочных покрытий (например, методом окунания или распыления).

Покрытия на основе термопластиков обладают рядом ценных свойств. Им присущи высокая адгезия и стойкость к истиранию, коррозионная стойкость и хороший декоративный вид. Применение пластиковых покрытий с такими свойствами позволяет использовать одновременно преимущества металла (его высокие прочностные свойства) и пластиков (их высокую коррозионную стойкость).

4.10.2 Полипропилен

Полипропилен получают полимеризацией пропилена в присутствии металлокомплексных катализаторов, например, катализаторов Циглера—Натта (например, смесь TiCl_4 и AlR_3):



Международное обозначение - PP.

Параметры, необходимые для получения полипропилена близки к тем, при которых получают полиэтилен низкого давления. При этом, в зависимости от конкретного катализатора, может получаться любой тип полимера или их смеси.

Полипропилен выпускается в виде порошка белого цвета или гранул с насыпной плотностью 0,4 - 0,5 г/см³. Полипропилен выпускается стабилизированным, окрашенным и неокрашенным.

В отличие от полиэтилена, полипропилен менее плотный (плотность 0,91 г/см³, что является наименьшим значением вообще для всех пластмасс), более твёрдый (стойк к истиранию), более термостойкий (начинает размягчаться при 140 °С, температура плавления 175 °С), почти не подвергается коррозионному растрескиванию. Обладает высокой чувствительностью к свету и кислороду (чувствительность понижается при введении стабилизато-

ров).

Поведение полипропилена при растяжении ещё в большей степени, чем полиэтилена, зависит от скорости приложения нагрузки и от температуры. Чем ниже скорость растяжения полипропилена, тем выше значение показателей механических свойств. При высоких скоростях растяжения разрушающее напряжение при растяжении полипропилена значительно ниже его предела текучести при растяжении.

Показатели основных физико-механических свойств полипропилена приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Физико-механические свойства полипропилена

Плотность, г/см ³	0,90-0,91
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ²	250-400
Относительное удлинение при разрыве, %	200-800
Модуль упругости при изгибе, кгс	6700-11900
Предел текучести при растяжении, кгс/см ²	250-350
Относительно удлинение при пределе текучести, %	10-20
Ударная вязкость с надрезом, кгс·см/см ²	33-80
Твердость по Бринеллю, кгс/мм ²	6,0-6,5

Полипропилен химически стойкий материал. Заметное воздействие на него оказывают только сильные окислители — хлорсульфоновая кислота, дымящая азотная кислота, галогены, олеум. Концентрированная 58 %-ная серная кислота и 30 %-ная перекись водорода при комнатной температуре действуют незначительно. Продолжительный контакт с этими реагентами при 60 °С и выше приводит к деструкции полипропилена.

В органических растворителях полипропилен при комнатной температуре незначительно набухает. Выше 100 °С он растворяется в ароматических углеводородах, таких, как бензол, толуол. Данные о стойкости полипропилена к воздействию некоторых химических реагентов приведены в таблице 7.

Вследствие наличия третичных углеродных атомов полипропилен более

чувствителен к действию кислорода, особенно при воздействии ультрафиолета и повышенных температурах. Этим и объясняется значительно большая склонность полипропилена к старению по сравнению с полиэтиленом.

Таблица 7 –Химическая стойкость полипропилена

Среда	Температура, °С	Изменение массы, %	Примечание
Продолжительность выдержки образца в среде реагента 7 суток			
Азотная кислота, 50 %-ная	70	-0,1	Образец растрескивается
Натр едкий, 40 %-ный	70	Незначительное	
	90		
Соляная кислота, конц.	70	+0,3	
	90	+0,5	
Продолжительность выдержки образца в среде реагента 30 суток			
Азотная кислота, 94%-ная	20	-0,2	Образец хрупкий
Ацетон	20	+2,0	
Бензин	20	+13,2	
Бензол	20	+12,5	
Едкий натр, 40%-ный	20	Незначительное	
Минеральное масло	20	+0,3	
Оливковое масло	20	+0,1	
Серная кислота,80%-ная	20	Незначительное	Слабое окрашивание
Серная кислота,98%-ная	20	>>	
Соляная кислота, конц.	20	+0,2	
Трансформаторное масло	20	+0,2	

Старение полипропилена протекает с более высокими скоростями и сопровождается резким ухудшением его механических свойств. Поэтому поли-

пропилен применяется только в стабилизированном виде. Стабилизаторы предохраняют полипропилен от разрушения как в процессе переработки, так и во время эксплуатации. Полипропилен меньше, чем полиэтилен подвержен растрескиванию под воздействием агрессивных сред. Он успешно выдерживает стандартные испытания на растрескивание под напряжением, проводимые в самых разнообразных средах. Стойкость к растрескиванию в 20 %-ном водном растворе эмульгатора ОП-7 при 50 °С для полипропилена с показателем текучести расплава 0,5 - 2,0 г/10 мин, находящегося в напряженном состоянии, более 2000 ч.

Полипропилен — водостойкий материал. Даже после длительного контакта с водой в течение 6 месяцев (при комнатной температуре) водопоглощение полипропилена составляет менее 0,5 %, а при 60 °С — менее 2 %.

Полипропилен имеет более высокую температуру плавления, чем полиэтилен, и соответственно более высокую температуру разложения. Чистый изотактический полипропилен плавится при 176 °С. Максимальная температура эксплуатации полипропилена 120...140 °С. Все изделия из полипропилена выдерживают кипячение, и могут подвергаться стерилизации паром без какого-либо изменения их формы или механических свойств.

Превосходя полиэтилен по теплостойкости, полипропилен уступает ему по морозостойкости. Его температура хрупкости (морозостойкости) колеблется от минус 5 до минус 15 °С. Морозостойкость можно повысить введением в макромолекулу изотактического полипропилена звеньев этилена (например, при сополимеризации пропилена с этиленом).

Полипропилен применяется для производства плёнок (особенно упаковочных), мешков, тары, труб, деталей технической аппаратуры, предметов домашнего обихода, нетканых материалов и др.; электроизоляционный материал, в строительстве для вибро- и шумоизоляции межэтажных перекрытий в системах «плавающий пол». При сополимеризации пропилена с этиленом получают некристаллизующиеся сополимеры, которые проявляют свойства каучука, отличающиеся повышенной химической стойкостью и сопротивле-

нием старению. Для вибро- и теплоизоляции также широко применяется пенополипропилен (ППП). Близок по характеристикам к пенополиэтилену. Также встречаются декоративные экструзионные профили из ППП, заменяющие пенополистирол.

4.10.3 Поливинилхлорид (ПВХ)

Поливинилхлорид - (ПВХ, полихлорвинил, винил, вестолит, хосталит, виннол, корвик, сикрон, джеон, ниппеон, сумилит, луковил, хелвик, норвик и др.) — пластмасса белого цвета, термопластичный полимер винилхлорида. Отличается химической стойкостью к щелочам, минеральным маслам, многим кислотам и растворителям. Не горит на воздухе, но обладает малой морозостойкостью (минус 15 °С). Нагревостойкость: плюс 65 °С.

Химическая формула: $[-CH_2-CHCl-]_n$. Международное обозначение — PVC.

Поливинилхлорид — наиболее распространенный пластик, применяемый для покрытий, обладающий высокой коррозионной стойкостью и хорошими физико-механическими свойствами. Он мало подвержен процессам старения, а по широте применения не уступает резине из натурального каучука. Три важных свойства: упругость, коррозионная стойкость и электроизоляционные свойства — позволяют ему конкурировать во многих областях применения с резиной из натурального каучука. Одним из самых больших преимуществ ПВХ является широкий интервал свойств покрытий из него. На его основе возможно создание различных композиций, обладающих широкой гаммой свойств. Для достижения различных свойств, например прочности, в состав композиций вводят значительное количество добавок; содержание ПВХ может оставаться в пределах от 35 до 95 %. С изменением содержания ПВХ меняется и пластичность покрытий.

Перед нанесением покрытия поверхность металла подвергают подготовке (обезжириванию либо абразивноструйной обработке), после чего наносится грунтовка. Грунтовка должна обладать высокой адгезией к ПВХ. Можно

использовать смесь на основе фенольной смолы и нитрильных каучуков. На основе ПВХ приготавливают пластизоли и текучие пасты, которые наносят методом распыления. Первый из материалов используют для промышленной отделки, которая сочетает высокую декоративность и хорошие защитные свойства.

Толстые покрытия (до 12,5 мм) наносят методом окунания, причем этой толщины достигают за одно окунание детали, имеющей подходящую теплоемкость. Простота образования однородного толстого слоя на основе ПВХ при окунании делает этот способ очень дешевым при сравнении со стандартной каучуковой облицовкой, особенно после ликвидации ручного труда в данном процессе. При нанесении покрытий методом окунания одновременно наносится покрытие на внешнюю и внутреннюю поверхности изделия. Одновременность нанесения выгодна в том случае, если изделие предназначено для эксплуатации в жестких коррозионных условиях, так как в этом случае исключается необходимость проведения дополнительной окраски внешней поверхности изделия.

В том случае, когда декоративность покрытия на основе жидких композиций недостаточна, можно нанести покрытие на основе порошкообразных композиций. В зависимости от требований к защите от коррозии, от температурных условий, от абразивостойкости и др. можно подобрать наиболее подходящие порошкообразные материалы на основе ПВХ, нейлона, АБЦ или полиэтилена. Технически в этом случае окраска идентична, как и для всех методов нанесения порошкообразных материалов. Однако следует учесть, что порошкообразные материалы дороже, поэтому в промышленных условиях чаще всего применяют жидкие пластизоли. Растворы ПВХ могут наноситься и методом воздушного распыления. Качество сформированных покрытий несколько хуже, чем при использовании других методов, и в этом случае стоимость более высокая, однако метод воздушного распыления может использоваться для нанесения покрытий на местах. Покрытия толщиной до 0,25 мм могут быть получены с использованием этого метода, однако не-

обходимо иметь в виду опасность образования дефектов в виде пятен, а также на острых кромках и углах. Окончательное формирование покрытий заканчивается через 24 ч.

Покрытия из ПВХ, как правило, можно применять для замены покрытий на основе натуральных каучуков без утраты их основных свойств в том случае, когда окружающая температура не превышает 65 °С, а кратковременное повышение температуры достигает не более 100 °С. Обычно материал на основе ПВХ применяют при облицовке решеток, оград и шкафов, насосов, трубопроводов, вентиляторов, двигателей, лопастей, кораблей и различных мелких инструментов; для изоляции электрооборудования и катодной защиты установок; для антиабразивной защиты драг, которые покрывают с внутренней стороны, ткацких станков и т.д. Их используют также на цементных заводах и коксохимических предприятиях. Порошкообразные покрытия на основе ПВХ применяют для окраски дорожных знаков, световых табло, используя их высокие атмосфероустойчивость и прочность. Эти покрытия применяют также для окраски автоматических посудомоечных машин, где они обнаруживают хорошую устойчивость к действию тепла и дезинфицирующих средств.

Пластифицированный поливинилхлорид называют пластиком, непластифицированный твердый листовый материал — винипластом. Пластмассы на основе поливинилхлорида обладают хорошими диэлектрическими и механическими свойствами. Однако они имеют невысокую теплостойкость.

ПВХ применяется для электроизоляции проводов и кабелей, производства листов, труб (преимущественно хлорированный поливинилхлорид), пленок, пленок для натяжных потолков, искусственных кож, поливинилхлоридного волокна, пенополивинилхлорида, линолеума, обувных пластиков, мебельной кромки и т.д. Также применяется для производства грампластинок (т. н. виниловых), профилей для изготовления окон и дверей.

Поливинилхлорид используют как уплотнитель в бытовых холодильниках, вместо относительно сложных механических затворов. Это дало воз-

возможность применить магнитные затворы в виде намагниченных эластичных вставок, помещаемых в баллоне уплотнителя.

4.10.4 Пентапласт

Пентапласт, принятое в России торговое название простого полиэфира — поли-3,3-бис-(хлорметил) оксетана $[\text{— OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2\text{—}]_n$.

Пентапласт — термопластичный линейный полимер, степень кристалличности ~ 30 %, молярная масса 70 - 200 тыс.; рогоподобный бесцветный продукт, самозатухает, растворим только в циклогексаноне и хлорбензоле при повышенных температурах. Стоек к действию концентрированных минеральных кислот при нагревании до 100 °С, разрушается лишь сильными окисляющими агентами, например азотной кислотой и олеумом (по химической стойкости превосходит поливинилхлорид, но уступает фторопластам); по прочностным показателям близок полипропилену.

В промышленности пентапласт получают катионной или анионной полимеризацией 3,3-бис-(хлорметил) оксетана в массе или суспензии в органических растворителях. Пентапласт хорошо перерабатывается литьём под давлением, экструзией, сваривается и склеивается. Из него изготавливают антикоррозионные покрытия для химической аппаратуры и труб, машиностроительные детали повышенной точности, а также кабельную изоляцию.

В США такой полимер выпускают под названием пентон.

Толщина покрытий из пентапласта обычно составляет ~ 0,65 мм. Основным его преимуществом является сочетание высоких химических и механических свойств, что предопределяет его применение во многих областях промышленности. Нанесение на металлическую поверхность покрытий из пентона целесообразно вследствие его хорошей коррозионной стойкости к действию различных жидкостей при температурах до 120 °С, что особенно благоприятно для облицовки внутренней поверхности различных емкостей. В этом случае он конкурирует с нержавеющей сталью, обладая относительно невысокой стоимостью. Пентапласт совершенно нетоксичен, выдерживает

стерилизацию паром. Различные порошковые композиции на его основе, включая и чистый пентапласт, могут наноситься традиционными методами, например распылением. После нанесения порошкообразного материала проводят термообработку, в результате которой происходит оплавление и формирование покрытия. Более предпочтительным методом нанесения является окунание в псевдооживленный слой порошка с последующим оплавлением. Нанесение покрытий таким методом является наиболее выгодным в промышленном производстве, особенно для мелких изделий. За одно окунание можно получить покрытие толщиной до 1,12 мм. При нанесении порошкообразных композиций опасность образования капель полимера, которые могут скатываться с поверхности обрабатываемого изделия, не возникает.

При правильно проведенной предварительной подготовке поверхности изделия достигается высокая адгезия этих покрытий.

При использовании метода распыления возможна подготовка поверхности дробеструйным методом с последующим оплавлением. Распыление обычно применяют для нанесения покрытий на изделия больших габаритов или в том случае, когда нельзя применить метод окунания из-за ограничений последующей термической обработки.

Пентапласт может быть использован как антикоррозионное покрытие для насосов, трубопроводов, клапанов, втулок, лопастей и других изделий, которые требуют высокой антикоррозионной защиты против действия кислот, щелочей, растворителей типа углеводородов. Однако следует учесть, что лучшие результаты дает эксплуатация покрытий при пониженных температурах.

4.10.5 Винипласт

Винипласт – жесткая термопластичная непрозрачная, не содержащая пластификатора, пластическая масса на основе поливинилхлорида и перхлорвиниловой смолы, содержащий также термо- и светостабилизаторы, антиоксиданты, предотвращающие разрушение материала при переработке и

эксплуатации, смазывающие вещества (облегчающие его обработку и переработку), пигменты или красители, для получения цветных изделий. Является полимерным изделием.

Другое наименование - непластифицированный поливинилхлорид (НПВХ).

Для улучшения эксплуатационных свойств и снижения стоимости в состав винипласта вводят до 35 % (от массы полимера) модификаторов (хлорированный полиэтилен, каучуки), до 20 % наполнителей (мел, сажа, аэросил) и до 10 % пластификаторов.

Винипласт может быть приклеен к бетонным, деревянным и металлическим поверхностям.

Винипласт не горюч и не имеет запаха. Кроме того, винипласт хорошо поддается различным видам механической обработки. Винипласт легко сваривается при температуре 230...250 °С с помощью сварочного прутка и хорошо склеивается разнообразными видами клеев, приготовленных на основе поливинилхлорида и перхлорвиниловой смолы. Следует отметить, что сварные и клеевые соединения, прочность которых составляет 80-90 % от прочности материала, хорошо поддаются механической обработке.

Винипласт является хорошим диэлектриком при эксплуатации изделий в пределах плюс (20...80) градусов Цельсия, но следует учитывать, что при нагревании винипластового изделия выше плюс 80 градусов Цельсия наступает резкое падение диэлектрических свойств. Винипласт устойчив к действию кислот, щелочей и алифатических углеводородов, но неустойчив к действию ароматических и хлорированных углеводородов.

Винипласт выпускают главным образом в виде листов, труб, стержней, уголка. Изделия из винипласта изготовляют выдавливанием, штамповкой, гибкой механической обработкой, сваркой, склейкой. Склеивание осуществляют перхлорвиниловым клеем. Гибку, штамповку, вытяжку можно проводить при нагреве (130 °С).

Из винипласта изготовляют емкости в химическом машиностроении, ак-

кумуляторные баки и сепараторы для аккумуляторов, вентили, клапаны, фитинги для трубопроводов, крышки, пробки, плитки для футеровки электролизных и травильных ванн, детали насосов и вентиляторов и другие изделия.

Изделия из винипласта не должны подвергаться толчкам и ударам при низких температурах.

Пластикаты применяют для изоляции проводов и кабелей, для производства медицинских изделий и т.п.

4.10.6 Полистирол

Полистирол — продукт полимеризации стирола (винилбензола) относится к полимерам класса термопластов.

Имеет химическую формулу вида: $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n-$

Фенольные группы препятствуют упорядоченному расположению макромолекул и формированию кристаллических образований. Это жёсткий, хрупкий, аморфный полимер с высокой степенью оптического светопропускания, невысокой механической прочностью, выпускается в виде прозрачных гранул цилиндрической формы. Полистирол имеет низкую плотность (1060 кг/м^3), термическую стойкость (до 105°C), усадка при литьевой переработке $0,4-0,8\%$. Полистирол обладает отличными диэлектрическими свойствами и неплохой морозостойкостью (до минус 40°C). Имеет невысокую химическую стойкость (кроме разбавленных кислот, спиртов и щелочей). Для улучшения свойств полистирола его модифицируют путём смешения с различными полимерами — подвергают сшиванию, таким образом получая сополимеры стирола.

Широкое применение полистирола (ПС) и пластиков на его основе базируется на его невысокой стоимости, простоте переработки и огромном ассортименте различных марок. Наиболее широкое применение (более 60% производства полистирольных пластиков) получили ударопрочные полистиролы, представляющие собой сополимеры стирола с бутадиеновым и бутадиенстирольным каучуком. В настоящее время созданы и другие многочисленные

модификации сополимеров стирола.

Полистирол растворяется в ацетоне, медленнее в бензине. Не растворим в воде. Термопластичный материал. Полистирол легко формуется и окрашивается. Хорошо обрабатывается механическими способами. Хорошо склеивается. Обладает низким влагопоглощением, высокой влагостойкостью и морозостойкостью.

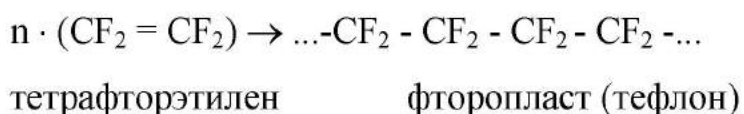
Основные методы переработки полистирола: экструзия, литьё под давлением. Диапазон температур переработки лежит в пределах 190...240 °С. Из полистиролов производят широчайшую гамму изделий, которые в первую очередь применяются в бытовой сфере деятельности человека (одноразовая посуда, упаковка, детские игрушки и т.д.), а также строительной индустрии (теплоизоляционные плиты, несъемная опалубка, сэндвич панели), облицовочные и декоративные материалы (потолочный багет, потолочная декоративная плитка, полистирольные звукопоглощающие элементы, клеевые основы, полимерные концентраты), медицинское направление (части систем переливания крови, чашки Петри, вспомогательные одноразовые инструменты). Вспенивающийся полистирол после высокотемпературной обработки водой или паром может использоваться в качестве фильтрующего материала (фильтрующей насадки) в колонных фильтрах при водоподготовке и очистке сточных вод. Высокие электротехнические показатели полистирола в области сверхвысоких частот позволяют применять его в производстве: диэлектрических антенн, опор коаксиальных кабелей. Могут быть получены тонкие пленки (до 100 мкм), а в смеси с сополимерами (стирол-бутадиен-стирол) до 20 мкм, которые также успешно применяются в упаковочной и кондитерской индустрии, а также производстве конденсаторов.

Ударопрочный полистирол и его модификации получили широкое применение в сфере бытовой техники и электроники (корпусные элементы бытовых приборов).

4.10.7 Фторопласты

Фторопласт — полимерный материал, получаемый химическим путём. Фторопласт содержит атомы фтора, благодаря чему имеет высокую химическую стойкость. Плохо растворяется или не растворяется во многих органических растворителях, не растворим в воде и не смачивается ею.

Получают полимеризацией непредельных галоидных производных этилена:



Плотность 2,1...2,3 г/см³, белого цвета. Абсолютная стойкость к действию агрессивных сред (концентрированная HNO₃, царская водка, щелочи, окислители). Обладает большой эластичностью, морозостойкостью, диэлектрическими свойствами.

Фторопласты характеризуются широким диапазоном механических свойств, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой электрической прочностью, низким коэффициентом трения, низкими значениями износа; стойки к действию различных агрессивных сред при комнатной и повышенной температуре, атмосферо-, коррозионно- и радиационностойки, слабо газопроницаемы, не горючи или самозатухают при возгорании. Очень высокая нагревостойкость (до 300 °С). Материал обладает холодной текучестью.

Наибольшее применение в промышленности получили непрозрачные для света фторопласт-4 и фторопласт-3.

Фторопласт-4 имеет $\sigma_{\text{в}} = 16...25$ МПа, $\delta = 250-300$ %, размягчается при нагреве выше 400 °С, может эксплуатироваться в интервале температур от минус 195 °С до 250 °С. Является аморфно-кристаллическим полимером. Практически он разрушается только под действием расплавленных щелочных металлов и элементарного фтора, кроме того, пластик не смачивается водой. Это наиболее высококачественный диэлектрик. Имеет очень низкий

коэффициент трения ($f = 0,04$), который не зависит от температуры. При высокой температуре нагрева выделяется токсичный фтор. Применяют для изготовления труб, вентилях, кранов, насосов, уплотнительных прокладок, антифрикционных покрытий на металлах (подшипники, втулки).

Фторопласт-3 при нагреве до температуры $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ размягчается и плавится, что дает возможность перерабатывать его методом литья под давлением. Фторопласт-3 может работать в интервале температур от минус 80 до плюс $70\text{ }^{\circ}\text{C}$; он химически стоек, но набухает в органических растворителях; более тверд и механически прочен, чем фторопласт-4, не обладает холодной текучестью.

Фторопласты широко применяются для изготовления деталей для труб, гибких шлангов, кранов и т. д.; уплотнительных деталей — прокладок, набивок, работающих в агрессивных средах; самосмазывающихся вкладышей подшипников, насосов, тары пищевых продуктов; используют в восстановительной хирургии. Фторопласты также нашли применение для защиты металла от воздействия агрессивных сред. Покрытие производится из суспензий или эмульсий с последующим спеканием.

4.11 Пластики, применяемые для покрытий

В настоящее время для получения покрытий применяют шесть термопластичных материалов, наиболее полно удовлетворяющих требования к промышленным покрытиям:

1. Пластифицированный поливинилхлорид (ПВХ).
2. Пентон (пентопласт).
3. Нейлон.
4. Ацетобутиратцеллюлозу (АБЦ).
5. Полиэтилен (высокой и низкой плотности).
6. Политетрафторэтилен (ПТФЭ) и политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ).

Нейлон

По коррозионной стойкости нейлон уступает ряду материалов, используемых для этих целей (за исключением АБЦ), однако он обладает комплексом других ценных свойств. Наиболее часто применяют марки «Найлон-11» или «Найлон-12» вследствие их высокой влагостойкости. Как правило, толщина покрытий на их основе составляет — 0,9 мм. На поверхность нейлона легко наносятся лакокрасочные материалы.

Покрытия на основе нейлона обладают рядом преимуществ. В первую очередь к ним можно отнести устойчивость к действию растворителей, растительных масел, возможность эксплуатации при температурах до 120 °С, вследствие чего допустима обработка паром при стерилизации. Одновременно с этим ему свойственны твердость и незначительный коэффициент трения, а также высокая изоляционная способность. Материалы на основе нейлона наносят, как и другие термопластиковые порошки, окунанием или распылением. Особенно они рекомендуются для использования в тех случаях, когда необходима высокая декоративность покрытия. Однако следует учитывать, что эти материалы не обладают высокими антикоррозионными свойствами. Обладая самосмазывающими свойствами, нейлон может применяться в качестве антифрикционных покрытий, а совместно с дисульфитом молибдена его используют в качестве пропиточного материала для уменьшения трения.

При нанесении покрытий повышается декоративность промышленных изделий, причем с течением времени происходит самополирование. В настоящее время такие покрытия можно наносить на многие изделия. Это является следствием не только экономного использования сырья, но и возможности повторной его переработки. Нейлон, обладает высокой адгезией к стали, алюминию и ряду других металлов; адгезия нейлона к меди и ее сплавам хуже (вследствие возможности окисления подложки). Этот недостаток может быть устранен нанесением слоя грунтовки.

Нейлон применяют для покрытий, которые должны быть устойчивы к действию трихлорэтилена и метанола, а также для эрозионностойких покрытий и коррозионностойкой облицовки наносов и труб, для декоративных покрытий, для отделки электронно-вычислительного оборудования, электроприборов и т. д. Покрытия нетоксичны и поэтому могут применяться для различных изделий пищевой промышленности, для сосудов, работающих в контакте с деионизированной водой, а также для металлической фурнитуры.

Ацетобутиратцеллюлоза

АБЦ в основном используют так же, как и нейлон, для получения декоративных покрытий. Покрытия на основе АБЦ наносятся на изделия, как и при применении нейлона, где требуется получить самополирующееся покрытие с высоким блеском. Существенным ограничением для покрытий на основе АБЦ является их низкая адгезия. Основным отличием АБЦ от нейлона является и то, что его покрытия обладают более низкой коррозионной стойкостью. Однако АБЦ можно широко применять в том случае, когда необходимо создать теплоизоляцию, например для покрытия различных ручек управления и рычагов с целью защиты рук работающего при повышенных температурах. Покрытия на основе порошков из АБЦ с течением времени теряют свои свойства и целесообразно заменять их покрытиями из нейлона или ПВХ.

Политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) широко используют для получения антиадгезионных и антифрикционных покрытий; политрифторхлорэтилен применяют для получения покрытий с очень высокими антикоррозионными свойствами в тех случаях, когда их стоимость не является определяющим фактором. Оба материала наносят распылением на предварительно подготовленную поверхность подложки с последующим оплавлением. Напыляют ПТФЭ на предварительно подготовленную поверхность металлов и других материа-

лов, которые выдерживают температуру термообработки до 400 °С. Для получения покрытий, нанося слои толщиной - 0,01 мм, оплавливают каждый слой. Покрытия обладают высоким сопротивлением смятию и антифрикционными свойствами, как в области высоких (до 250 °С), так и низких температур. ПТФЭ абсолютно химически стоек к действию кислот, щелочей и растворителей, однако антикоррозионная защита достигается созданием беспористого слоя с определенной толщиной покрытия. В других случаях, т. е. при эксплуатации в менее агрессивных средах, возможно достижение антикоррозионной защиты и при нанесении менее толстых покрытий.

По абразивной стойкости покрытия на основе ПТФЭ можно отнести к довольно мягким материалам с небольшой абразивной стойкостью, низким коэффициентом трения, обладающим самосмазывающими свойствами. Для увеличения срока эксплуатации необходимо оберегать покрытия из ПТФЭ от повреждений тяжелыми, острыми или твердыми предметами.

К поверхности ПТФЭ обычно ничего нельзя приклеить, так же как нельзя склеить имеющимися клеями пластины из ПТФЭ. Однако экспериментально доказано, что склеивание возможно, если его проводить в нагретом состоянии. Проверенные в этих условиях клеевые композиции и смолы дают положительные результаты только, при эксплуатации склеенных изделий в состоянии покоя. Незначительные механические воздействия разрушают клеевое соединение, что свидетельствует о незначительности взаимодействия между склеенными частями при комнатной температуре.

Покрытия на основе ПТФЭ нашли широкое применение для облицовки формовочного инструмента, который используют, например, для формования изделий из каучуков и некоторых видов эпоксидных смол, при этом формовочные изделия не загрязняются и на формование требуются гораздо меньшие затраты.

Лучшие свойства для указанных выше целей достигают на покрытиях с толщиной 0,05 мм. К распространенным видам применения покрытий с этими свойствами можно отнести: пропитку бумажных роликов, изготовление

воронок для сыпучих материалов, штампов для консервной тары и для формовки шоколада.

Покрытия на основе ПТФХЭ без сомнения обладают наилучшими антикоррозионными свойствами. В зависимости от металлической подложки формируются беспористые покрытия толщиной от 0,15 до 0,3 мм. ПТФХЭ выдерживает высокие эксплуатационные температуры (до 180 °С) и может быть использован для облицовки металлов, работающих при температурах приблизительно до 270 °С. Процесс оплавления покрытий для этих целей медленный, и они крайне дороги. Обладая высокой коррозионной стойкостью, он более хрупок, чем ПТФЭ, широко используется в качестве электротехнических изоляторов; большое применение находит в электронно-вычислительной технике и электронике. С внедрением покрытий на основе пентона, стоимость которого ниже, покрытия из ПТФХЭ применяют для удовлетворения более жестких требований (например, в тех случаях, когда пентон не может быть использован из-за высоких рабочих температур покрытия). Типичными примерами могут служить покрытия на таких изделиях, как диски взрывателей, диафрагмы клапанов, высокотемпературные трубы, нагреватели и смесительные сосуды.

Практическое использование тяжелых защитных покрытий неуклонно возрастает. Следует признать перспективность этого вида покрытий в связи с сочетанием в них свойств пластических материалов и металлов.

4.11.1 Методы нанесения полимерных покрытий

Существует несколько способов получения пластиковых покрытий. Ниже приведено их описание.

Окувание в пластизоль

Для нанесения методом окувания покрытий на основе пластизолей деталь с нанесенной грунтовкой предварительно нагревают, а затем опускают в ванну, заполненную пластизолем, например, на основе поливинилхлорида.

Температуру пластизоля в ванне необходимо поддерживать на уровне комнатной. При нагревании первоначально протекает процесс, называемый желатинизацией, в результате которого образуется желеобразный осадок, а материал выглядит однородным. При дальнейшем нагревании происходит формирование прочного и эластичного покрытия. Как правило, для нанесения покрытий методом окунания применяют пластизоли на основе поливинилхлорида. Однако необходимо помнить, что метод окунания в жидкий пластизоль позволяет получить покрытие с высокой коррозионной стойкостью, но с худшим внешним видом, чем при окунании в псевдооживленный слой мелкодисперсного порошка. На различных изделиях (резервуарах, трубках и т. д.) методом окунания можно получить слой покрытия толщиной до 12 мм за одну операцию.

Окунание в псевдооживленный слой тонкодисперсного порошка

Для нанесения покрытий этим методом применяют тонкодисперсные порошки, главным образом на основе полиэтилена, нейлона, ацетобутиратцеллюлозы, пентона и некоторых видов поливинилхлорида (ПВХ). Процесс состоит из погружения в кипящий слой порошка нагретой до определенной температуры детали с предварительно подготовленной поверхностью. При последующей термообработке происходит процесс оплавления порошка на поверхности металла и образование гладкого покрытия. Применение автоматических установок позволяет обрабатывать этим методом до 10 тыс. изделий в день.

Распыление

Трудоемкость, более высокая стоимость и неэкономичность покрытий, получаемых методом распыления (по сравнению с окунанием), ограничивает его применение. Однако некоторые термопластики можно нанести только методом распыления (например, при нанесении покрытий на изделия больших размеров). Так, материалы на основе таких углеводов, как политет-

рафторэтилен и политрифторхлорэтилен, наносят только распылением. Другими примерами необходимости применения только этого метода могут служить покрытия внутренних поверхностей больших резервуаров, нанесение одностороннего покрытия с использованием нейлона, ацетобутиратцеллюлозы, пентона и полиэтилена высокой плотности.

Электростатическое распыление

Метод электростатического распыления основан на применении высокого напряжения и создания электростатического притяжения между заземленным изделием и заряженными частицами порошка. Порошкообразный материал, проходя через электростатический пистолет, приобретает заряд, противоположный заряду заземленного изделия, и под действием электростатических сил порошок осаждается на поверхности изделия. Изделие с нанесенным слоем порошка подвергается термообработке, вследствие чего происходит оплавление с образованием сплошной пленки. В промышленных масштабах, как правило, для наружных покрытий применяют эпоксидные порошки, которые относятся к термореактивным пластикам; кроме них, находят применение порошки на основе специальных марок ПВХ и нейлона.

Вакуумное нанесение покрытий

Для нанесения покрытий данным методом применяют глубокий вакуум, под действием которого порошкообразный материал втягивается в камеру, где находится разогретое и подготовленное к облицовке изделие. При попадании порошка на поверхность изделия происходит его оплавление и формирование покрытия. В этот период в камере поддерживается высокий вакуум. Отсутствие воздуха в период плавления и формирования покрытия позволяет избежать нежелательных окислительных процессов деструкции. Запатентован процесс, предусматривающий нанесение покрытий методом вакуумного напыления, лучше всего он применим для облицовки различных трубок, химических сосудов. В этом случае можно использовать порошки на основе

пентона, применение которых несколько ограничено в других случаях, а также нейлоновые порошки (в меньшей степени).

Пламенное распыление

Большим преимуществом пламенного распыления является возможность наносить покрытия на месте. Порошок с частицами размером 60 меш подается в напылительный газопламенный пистолет. В момент прохождения порошка через пламя форсунки он находится в среде инертного газа, предохраняющего от окислительной деструкции. Разогрев порошка протекает конвекционно, и он в расплавленном состоянии в виде глобул подается на поверхность металлических изделий. Впоследствии происходит сплавление глобулярных частиц и формирование покрытий. Необходимо отметить, что в данном случае нанесение материалов требует большого мастерства вследствие возможности пережога либо частичного обугливания покрытия. Это резко ограничивает применение метода.

Выбор наиболее подходящего метода для нанесения покрытий зависит от ряда требований, которые в свою очередь связаны с влиянием многих факторов. Общим для методов распыления и окунания является плавление нанесенного материала. Однако при распылении происходят значительные потери исходного материала; увеличивается также стоимость покрытия вследствие применения ручного труда. Поэтому метод окунания экономичнее. В настоящее время этот метод имеет техническое оснащение, которое позволяет вводить любую составляющую часть материала в зону нанесения покрытия.

Какой бы метод не избирался для нанесения покрытия, наибольшее значение имеет предварительная подготовка поверхности либо обезжириванием, либо абразивно-струйной обработкой; последний метод улучшает адгезию покрытия. После подготовки поверхности необходимо сразу же приступить к нанесению покрытий; в этом случае повышается гарантия предотвращения коррозии на обработанном изделии.

4.12 Кислотощелочестойкие и маслобензолостойкие резины. Эбониты

Эти полимеры состоят преимущественно из углерода и фтора.

Резины и эбониты — это смеси различных компонентов. Свойства резиновых и эбонитовых изделий определяются их различным соотношением. К составляющим ингредиентам резиновых смесей относятся каучук, вулканизирующие вещества, ускорители вулканизации, наполнители, противостарители, смягчители, красители и другие добавки.

Основой резиновых и эбонитовых смесей служит натуральный или искусственный **каучук**. Эти смеси ингредиентов подвергают вулканизации (горячей или холодной) для придания материалу требуемой прочности, упругости и т. д. В качестве **вулканизирующего вещества** в каучук вводят серу и ускорители вулканизации (окись магния, окись цинка и др.).

Для придания необходимых физико-механических свойств резиновым изделиям в композицию вводят **наполнители**, которые делят на порошкообразные и волокнистые.

К **порошкообразным** наполнителям относят сажу, каолин, углекислый марганец, мел, тальк, серноокислый барий и др.

Волокнистыми силовыми наполнителями служат корд и рукавные ткани.

В состав резиновых смесей вводят **противостарители**: вазелин, воск, парафин, ароматические амины и др.

Для облегчения совмещения каучука с порошкообразным наполнителем и придания необходимой мягкости добавляют **смягчители**: стеариновую и олеиновую кислоты, канифоль, парафин, сосновую смолу.

Красители — охра, ультрамарин и другие — вводят в количестве до 10 % массы каучука.

При изготовлении резиновых и эбонитовых изделий вначале получают сырую смесь ингредиентов, так называемую «сырую резину». Затем «сырую резину» вулканизируют, нагревая до 145...150 °С. Горячую вулканизацию

производят в специальных котлах в атмосфере насыщенного водяного пара при небольших давлениях либо в горячей воде или в горячем воздухе. Если процесс формования резиновых изделий выполняют в металлических формах, то *пресс-формы* нагревают для совмещения формообразования с вулканизацией. При вулканизации каучук вступает в химическое взаимодействие с вулканизирующими веществами и образуется ***эластичная чина или жесткий эбонит***.

В зависимости от вида каучука и количества и вида наполнителей получают изделия с самыми различными свойствами. Существует резины кислото-, теплостойкие и др. Свойства вулканизированных резин определяются характеристикой каучуков.

Резины из синтетического бутадиенового каучука (СКБ) имеют удовлетворительную механическую прочность и морозостойкость, ограниченную теплостойкость, сравнительно малую эластичность, легкую окисляемость, ограниченную химическую стойкость и газонепроницаемость. Резина применяется для изготовления таких видов резиновых деталей, как автомобильные шины.

Наиритовые резины обладают высокой прочностью, хорошей теплостойкостью, малой набухаемостью в бензинах и маслах, достаточной атмосферостойкостью и химической устойчивостью. Они применяются преимущественно для изготовления масло- и бензоупорных, а также термостойких изделий: спецодежды, обкладки для химической аппаратуры и валов, транспортных лент, оболочки аэростатов, противогазных шлемов, оболочки электрических кабелей, различных клеев и заменителей кожи.

Полисульфидные резины имеют невысокую прочность, морозо- и теплостойкость, повышенную бензо- и маслостойкость, высокую газонепроницаемость и применяются для изготовления шлангов, труб, рукавов, прокладок для бензина, масла и бензола.

Изопреновые резины обладают высокой прочностью при растяжении и при истирании, эластичностью и морозостойкостью, ограниченной тепло-

стойкостью (80...100 °С), повышенной окисляемостью, набухаемостью в бензинах и маслах, ограниченной химической стойкостью и газонепроницаемостью, пригодны для изготовления изделий общего назначения.

Из резин изготавливают ремни, ленты, рукава, сальники, манжеты прокладки, шины, детали электрооборудования, предметы массового потребления и многое другое.

При содержании в сырой резине более 25 % вулканизирующих веществ после ее вулканизации получается **эбонит** (твердая резина). Эбонит обладает высокой химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, легко обрабатывается, но имеет низкую теплостойкость. Применяют его для производства деталей слаботочной аппаратуры, в химическом машиностроении и т. д.

Химическая стойкость резин в первую очередь определяет видом каучука и его строением.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Полимеры. Виды, строение. Примеры.
2. Термопластичные и терморезистивные полимеры.
3. Термопластичные пластмассы. Полиэтилен и полипропилен.
4. Термопластичные пластмассы. Поливинилхлорид и пентапласт.
5. Термопластичные пластмассы. Винипласт, полистирол и фторопласты.
6. Пластики, используемые для покрытий. Нейлон, политетрафторэтилен и политрифторхлорэтилен, ацетобутиратцеллюлоза.
7. Методы нанесения полимерных покрытий.
8. Резины. Эбониты. Строение. Область применения. Вулканизация.

4.13 Лакокрасочные материалы. Антикоррозионные герметики и шпаклевки на основе эпоксидной, фенолформальдегидной смол, тионола и напριтового каучука

Краски представляют собой смесь нерастворимых частиц пигмента, взвешенных в однородном органическом связующем. Пигменты обычно состоят из окислов металлов, например TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 , или других соединений, таких как ZnCrO_4 , PbCO_3 , BaSO_4 и т. п. Связующими могут быть естественные масла, в частности льняное и тунговое масло. Эти масла на воздухе окисляются и полимеризуются до твердого состояния, причем этот процесс можно ускорить с помощью небольших количеств катализаторов, таких как свинцовое, марганцевое или кобальтовое мыло. В настоящее время в качестве связующих или их компонентов, когда требуется стойкость к кислотам, щелочам или к воздействию высоких температур и, особенно для работы в условиях постоянного контакта с водой, часто используют синтетические смолы. Эти смолы высыхают либо вследствие испарения растворителей, в которых они растворены, либо в результате полимеризации при нагревании или добавлении соответствующих катализаторов. Масляные лаки обычно состоят из смеси быстро высыхающего масла, растворенных смол и летучего разбавителя. Лаки состоят из растворенных смол и летучего разбавителя, в некоторых случаях они также содержат пигменты.

Примером применяемых в покрытиях синтетических смол могут служить фенол-формальдегидные смолы, выдерживающие действие воды при температурах кипения и даже несколько выше. Эти смолы используют в химической промышленности в виде многослойных покрытий горячей сушки, стойких во многих агрессивных средах. При повышенных температурах применяют также силиконовые смолы.

Виниловые смолы обладают хорошей стойкостью в воде и в щелочах, что делает их пригодными для защиты сооружений, защищенных катодной поляризацией. Краски на основе льняного и тунгового масла в этих условиях непригодны, так как под воздействием образующихся на катоде щелочных

продуктов быстро омыляются и разрушаются при работе в воде и в почве.

Эпоксидные смолы стойки в щелочах, а также во многих других химических средах. Их отличительное свойство — хорошая адгезия с поверхностью основного металла, что, по-видимому, объясняется существованием в молекуле многочисленных полярных групп. Эти смолы служат основой пластичных замазок, которые при добавлении соответствующего катализатора быстро затвердевают, что делает их удобным материалом, например, для замазывания течей в трубопроводах из черных и цветных металлов.

Краски нельзя использовать для защиты подземных сооружений, так как тонкие покрытия легко повреждаются при контакте с землей и срок их службы относительно мал. Более дешевые толстослойные покрытия каменноугольной смолой в этих условиях оказались значительно более целесообразными. Обычные краски на основе льняного и тунгового масла также не обеспечивают надежной защиты металлических сооружений, частично погруженных в воду. Они применимы для кратковременной защиты в течение не более 1 года. В горячей воде срок службы таких красок еще меньше.

Более надежная защита в течение нескольких лет при эксплуатации при обычных температурах достигается при нанесении 4 или 5 слоев краски на основе синтетического связующего. Вследствие дороговизны подобных многослойных покрытий во многих случаях для работы в пресной или морской воде вместо них применяют толстослойные покрытия каменноугольной смолой. Подавляющее большинство красок больше всего подходит для защиты металлов от атмосферной коррозии, это их главное назначение.

Общая стоимость лаков и красок, производимых ежегодно в США, оценивается более чем в 1 млрд. долл. Считается, что половина этой суммы расходуется на защиту от коррозии. В дополнение к этому следует указать, что затраты по нанесению краски в 2 - 3 раза превышают ее стоимость. Например, для защиты моста Георга Вашингтона потребовалось 112 т краски; работы по нанесению покрытия выполняли 30 человек в течение 4 лет. Для подобных случаев отношение стоимости труда к стоимости краски достигает

5 : 1 и более. При защите морских судов краску наносят на внешние поверхности в 4 слоя, а на внутренние — в 2 слоя; при этом на эскадренном миноносце для нанесения каждого слоя расходуется около 0,5 т краски.

4.13.1 Требования к антикоррозионным краскам

Для обеспечения защиты от коррозии хорошая краска должна удовлетворять следующим требованиям:

1. Создавать надежный барьер. Все применяемые в настоящее время краски в известной степени проницаемы по отношению к воде и кислороду. Некоторые связующие имеют меньшую проницаемость, чем другие, однако большие препятствия диффузии создаются лишь при нанесении многослойных покрытий, имеющих хорошую адгезию и обеспечивающих закупоривание пор и уничтожение других дефектов. Диффузия через пленку обычно затрудняется при введении в краску пигментов. Особенно эффективны в этом отношении пигменты, имеющие форму чешуек, ориентированных (например, при нанесении кистью) параллельно поверхности металла (например, чешуйчатый гематит, алюминиевый порошок).

2. Тормозить протекание коррозионного процесса. Пигменты, входящие в состав грунтовочного слоя (т.е. слоя, непосредственно примыкающего к металлу), должны быть эффективными ингибиторами коррозии. В этом случае вода, достигающая поверхности металла, после растворения определенного количества пигмента становится менее агрессивной. Замедляющие коррозию пигменты в достаточной степени должны быть растворимы, чтобы обеспечить минимальную концентрацию ионов ингибитора, необходимую для уменьшения скорости коррозии. В то же время пигменты не должны быть растворимыми до такой степени, чтобы было возможно быстрое выщелачивание их из краски.

Среди пигментов, рекомендуемых для грунтовочных слоев, насчитывается лишь относительно небольшое количество веществ, действительно соответствующих предъявляемым к ним требованиям. К пигментам, эффектив-

ность которых была подтверждена результатами многих испытаний, относятся: 1) свинцовый сурик Pb_3O_4 (ортосвинцовоокислый свинец Pb_2PbO_4); 2) хромат цинка $ZnCrO_4$, а также основной хромат или тетраоксихромат цинка. При применении свинцового сурика тормозит коррозию, по-видимому, PbO_4^{-4} , который, находясь в количествах, достаточных для пассивирования стали, защищает ее от ржавления под воздействием воды, попадающей на ее поверхность. Вероятно, и некоторые другие окислы и гидроокиси свинца также обладают ингибирующими свойствами, однако свинцовый сурик оказался наилучшим из всех соединений свинца.

В хромате цинка коррозию ингибирует ион CrO_4^{2-} . Растворимость хромата соответствует минимальной концентрации данного иона (10^{-3} моль/л), обеспечивающей оптимальное замедление коррозии стали. Хромат свинца недостаточно растворим (растворимость $1,4 \times 10^{-8}$ моль/л), чтобы служить эффективным ингибитором коррозии, и действует только как инертный пигмент. Технические марки хромата свинца иногда содержат окислы свинца, вводимые с определенной целью или попадающие туда случайно. Эти окислы могут в известной степени замедлять коррозию. Для эффективного пассивирования поверхности металла содержание сульфатов и хлоридов в технических марках пигмента $ZnCrO_4$ должно быть небольшим. Связующими в хромате цинка обычно служат синтетические смолы, такие как алкидная смола, которые придают данному покрытию лучшие свойства, чем льняное или тунговое масло.

Свинцовый сурик можно использовать со связующим любого типа. Так как действие ингибирующих пигментов заключается в пассивировании металла, то очевидно, что они относительно малоэффективны для защиты стали от коррозии в растворах с высокими концентрациями хлоридов, таких как морская вода.

Краски, пигментированные цинковой пылью (краски, богатые цинком), также можно использовать в качестве грунтовочных покрытий. В этом случае назначение цинка состоит в протекторной защите стали таким же обра-

зом, как у цинковых покрытий. Такие краски иногда используют для нанесения на частично покрытые ржавчиной оцинкованные поверхности, так как они хорошо сцепляются с цинком (предварительно необходимо удалить ржавчину). Сообщают, что для обеспечения хорошего электрического контакта между частицами цинка и основным металлом количество пигмента в сухой пленке краски должно составлять 95 % от ее массы. К связующим, рекомендованным для богатых цинком красок, которые способны связать такие большие количества пигмента, относятся хлорированный каучук и полистирол.

3. Обеспечивать длительный срок службы при небольшой стоимости. Критерием, определяющим приемлемую стоимость краски, является срок ее службы. Можно считать экономически оправданным повышение стоимости краски вдвое, если при этом достигается увеличение срока службы на 35 %, т.е. с 5 лет до не менее 7 лет (отношение затрат по труду к стоимости краски принято 2 : 1).

Скорость разрушения краски зависит от свойств атмосферы, в которой она находится, и определяется количеством атмосферных загрязнений и осадков, а также эффективностью воздействия солнечных лучей. Известную роль при этом играют цвет внешнего слоя покрытия, т. е. его способность отражать инфракрасное излучение, и тип используемого связующего. Для высококачественных красок, применяемых для защиты от коррозии, эффективность защиты при прочих равных условиях в основном определяется конечной толщиной слоя пленки. При одной и той же толщине покрытия предпочтительнее наносить его в несколько слоев, чем в один. При таком способе, по-видимому, лучше закрываются поры и, кроме того, более тонкие слои меньше разрушаются вследствие изменения размеров в процессе полимеризации.

4.13.2 Подготовка поверхности металла

Испытания показали, что наиболее важный фактор, влияющий на долго-

вечность краски, — правильная подготовка поверхности металла. Этот фактор, как правило, имеет более существенное значение, чем качество используемой краски. Иными словами, плохая краска на правильно подготовленной поверхности металла ведет себя лучше, чем хорошая краска на плохо подготовленной поверхности. Правильная подготовка поверхности состоит из очистки поверхности от пыли и жира, а также удаления ржавчины и прокатной окалины.

Очистка поверхности с помощью растворителей. Изделия погружают (либо наносят на них кистью или напылением) в Уайт-спирит, лигроин, спирты, эфиры, хлорированные растворители и т.п. Наилучшим из этих веществ, по-видимому, является растворитель Стоддарта, представляющий собой полученный из нефти Уайт-спирит с достаточно высокой температурой вспышки (40...55 °C), что сводит к минимуму опасность возникновения пожара. Этот растворитель не очень токсичен.

Хлорированные растворители, хотя и не воспламеняются, обладают относительно высокой токсичностью. Помимо этого, после обработки такими растворителями на поверхности металла остаются следы хлоридов, которые в дальнейшем могут оказаться причиной коррозии. Эти растворители в основном применяют при обезжиривании в парах (трихлорэтилен или перхлорэтилен), при котором изделия помещают над кипящим растворителем. При таком обезжиривании алюминия для предотвращения усиленной коррозии и возможных взрывов в результате реакции алюминия с растворителем в него вводят ингибиторы и концентрация их должна поддерживаться достаточной во все время обработки алюминия.

Очистка в щелочных растворах. Обработка водными растворами щелочей — более дешевое и менее опасное средство удаления масляных загрязнений, чем обработка растворителями. Щелочные растворы полнее удаляют такие загрязнения, однако растворители эффективнее в случае удаления тяжелых масел. Применяются растворы, содержащие одно или несколько следующих веществ: Na_3PO_4 , NaOH , $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, Na_2CO_3 , буру и иногда пиро-

или метофосфат натрия, а также смачивающую добавку. Очистку можно проводить, погружая изделие в горячие растворы (от 80 °С до точки кипения) с концентрацией щелочи около 30-75 г/л. Можно использовать менее концентрированные растворы при нанесении их на поверхность металла распылением. При электролитической очистке в щелочных растворах механическое воздействие оказывает выделяющийся H_2 .

При отсутствии на металле прокатной окалины и ржавчины промывка в воде и в смеси разбавленных хромовой и фосфорной кислот обеспечивает удаление щелочи с поверхности, которая в противном случае препятствует хорошему сцеплению краски с основным металлом.

Наиболее эффективно ржавчину и прокатную окалину удаляют травлением или пескоструйной обработкой.

Травление. Металл, очищенный, как описывалось выше, погружают в кислоту [например, 3-10 % (по массе) H_2SO_4], содержащую ингибитор коррозии при температуре 65...90 °С, в среднем на 15-20 минут. При этом растворяется окисел, находящийся на поверхности металла, и разрушается верхний слой окалины Fe_3O_4 . Иногда в серную кислоту добавляют NaCl либо проводят травление в HCl при более низких температурах. В некоторых случаях травят в 10 - 20 % -ной H_3PO_4 при температурах до 90 °С. Эта кислота дороже, однако она имеет то преимущество, что вызывает образование фосфатной пленки на поверхности стали, способствующей хорошей адгезии краски с основным металлом. На практике при травлении в ряде случаев предусматривается конечная промывка в разбавленной H_3PO_4 , позволяющая обеспечить удаление с поверхности металла осадки хлоридов и сульфатов, отрицательно влияющих на долговечность лакокрасочного покрытия. Иногда конечную промывку проводят в разбавленном растворе хромовой кислоты (30 - 45 г/л) или в смеси хромовой и фосфорной кислот, что предотвращает ржавление поверхности перед нанесением грунтовочного слоя.

Пескоструйная обработка. В этом случае окалина удаляется движущимися с высокой скоростью частицами, приводимыми в движение либо сжа-

тым воздухом, либо центробежной силой. В основном при пескоструйной очистке используют песок, а иногда стальную дробь, карбид кремния, Al_2O_3 или такие побочные продукты, как огнеупорный шлак и минеральная силикатная шерсть.

К другим методам удаления прокатной окалины относится пламенная очистка, при которой в результате быстрого нагрева кислородно-ацетиленовой горелкой окалина отслаивается. Возможен также следующий способ. Изделия, на поверхности которых есть окалина, выдерживают на открытом воздухе в течение нескольких недель или месяцев; происходящее при этом ржавление поверхности вызывает отслаивание окалины, которую затем можно удалить с помощью проволочных щеток. Однако эти методы хуже, чем полное удаление окалины травлением или пескоструйной обработкой.

Проведенные Хадсоном испытания показали плохую стойкость в атмосфере промышленного района у лакокрасочных покрытий, нанесенных на сталь после предварительной выдержки на воздухе (таблица 8).

Таблица 8 - Влияние подготовки поверхности стали на срок службы лакокрасочных покрытий (Хадсон)

Подготовка поверхности	Продолжительность службы, годы	
	2 слоя свинцового сурика + 2 слоя железного сурика	2 слоя железного сурика
Нанесение краски на нетронутую прокатную окалину	8,2	3,0
Экспозиция на воздухе с последующей обработкой проволочными щетками	2,3	1,2
Травление	9,5	4,6
Пескоструйная обработка	10,4	6,3

Относительно длительный срок службы краски на нетронутой прокатной окалине, по-видимому, не характерен для практических условий. Например, трудно предотвратить растрескивание больших участков прокатной окалины, которое может происходить до и после окрашивания. Разрыв прокат-

ной окалины вызывает отслаивание краски, особенно после того, как началась коррозия металла в результате проникновения водных растворов к его поверхности.

4.13.3 Нанесение лакокрасочных покрытий

Для достижения хорошей адгезии грунтовочный слой следует наносить на сухую поверхность металла возможно быстрее после его очистки. Еще лучше сначала защитить металл фосфатным покрытием; в этом случае при необходимости может быть допущено некоторое промедление с нанесением грунтовочного слоя. Фосфатное покрытие улучшает связь краски с металлом и предотвращает «подрывание» пленки в царапинах и других местах дефектов краски, где образуется ржавчина, которая распространяется под слоем органического покрытия. На практике в течение многих лет корпуса электрических приборов и кузова автомобилей перед окрашиванием фосфатируют.

Только в исключительных случаях краску можно наносить на мокрую или влажную поверхность. В результате получается плохое сцепление краски со сталью. После высыхания первого слоя можно наносить либо второй грунтовочный слой, либо верхние слои покрытия. Четырехслойное покрытие с общей толщиной не менее 0,13 мм рекомендуется в некоторых источниках как минимальное для защиты стали от коррозии в агрессивных атмосферах.

4.13.4 Травящая грунтовка

Травящая грунтовка была разработана в 40-х годах XX века для облегчения процесса окрашивания алюминия. В дальнейшем сочли выгодным применять ее в качестве грунтовочного слоя для стали и некоторых других металлов. Для приготовления травящей грунтовки смешивают два раствора. Первый раствор с пигментом содержит 9 % поливинилбутираля и 9 % тетраоксихромата цинка, растворенных в смеси изопропанола и бутанола, а второй компонент смеси представляет собой 18 %-ный раствор 85 %-ной H_3PO_4 в

изопропанолу и воде. Первый и второй растворы смешивают в соотношении 4 : 1. Смесь должна быть использована в течение 8-24 ч с момента получения. Преимущество подобной обработки заключается в совмещении двух операций: фосфатирования металла и нанесения грунтовочного слоя. Это покрытие хорошо зарекомендовало себя в качестве грунтовочного слоя на стали, цинке (оцинкованная сталь) и алюминии.

4.13.5 Окрашивание алюминия и цинка

Краски плохо пристаут к алюминию без специальной обработки поверхности. Необходимо применять травящую грунтовку, которая, как упоминалось выше, обеспечивает требуемую подготовку поверхности. В противном случае применимо фосфатирование или анодирование. Как правило, в грунтовочный слой в качестве ингибирующего коррозию пигмента добавляют хромат цинка. Применение для этой цели свинцового сурика не рекомендуется вследствие электрохимического взаимодействия между Al и Pb, осаждающимся в результате его вытеснения из свинцовистых соединений. Краски, пигментированные цинковой пылью плюс ZnO (обогащенные цинком краски), также являются удовлетворительным грунтовочным покрытием, имеющим хорошее сцепление с металлом. В этом случае, по-видимому, происходит предварительное взаимодействие Zn и ZnO с органическими кислотами из связующего, в результате чего предотвращается образование на поверхности раздела металл-краска алюминиевого мыла и других соединений, ослабляющих сцепление краски с металлом.

Нанесение краски на цинк или оцинкованные поверхности также связано с трудностями. В этом случае следует предварительно фосфатировать металл или в качестве грунтовочного слоя наносить травящую грунтовку. Как и при окрашивании алюминия, пигментом, замедляющим коррозию в грунтовочном слое, является хромат цинка, но не свинцовый сурик. Можно также использовать для этой цели обогащенные цинком краски.

4.13.6 Нитевидная коррозия

Металлы, покрытые органическими веществами, могут корродировать с образованием многочисленных извилистых нитевидных отложений продуктов коррозии. Этот вид разрушения, иногда именуемый подпленочной коррозией, был назван Шармоном нитевидной коррозией. Некоторые исследователи, воспроизводя этот вид коррозии в лабораторных условиях, предложили теорию для его объяснения. Такие нити на стали обычно имеют ширину от 0,1 до 0,5 мм. Сами нити имеют красный цвет (Fe_2O_3). Головная часть их — зеленого или голубого цвета вследствие присутствия в ней ионов двухвалентного железа. Каждая нить растет в произвольном направлении с постоянной скоростью порядка 0,4 мм/сутки, однако нити никогда не пересекаются одна с другой. Если они сближаются, то одна из нитей либо изменяет направление своего движения, либо прекращает свой дальнейший рост. Нитевидная коррозия не зависит от освещения, металлургических характеристик стали и наличия бактерий. Хотя нити видимы только под прозрачными лаками или эмалями, они, по-видимому, образуются также под пленкой непрозрачного покрытия. Появление таких нитей зафиксировано под красками со связующими разных типов и на различных металлах, включая сталь, цинк, алюминий, магний и никель, покрытый слоем хрома. На стали этот вид коррозии наблюдается только в воздухе с высокой относительной влажностью (например, от 65 до 95 %). При относительной влажности 100 % нити могут расширяться и образуются пузыри. Нити могут не возникать, если пленка относительно непроницаема для воды, как это отмечается в случае парафина. Возникновение данного явления связано с образованием элементов дифференциальной аэрации.

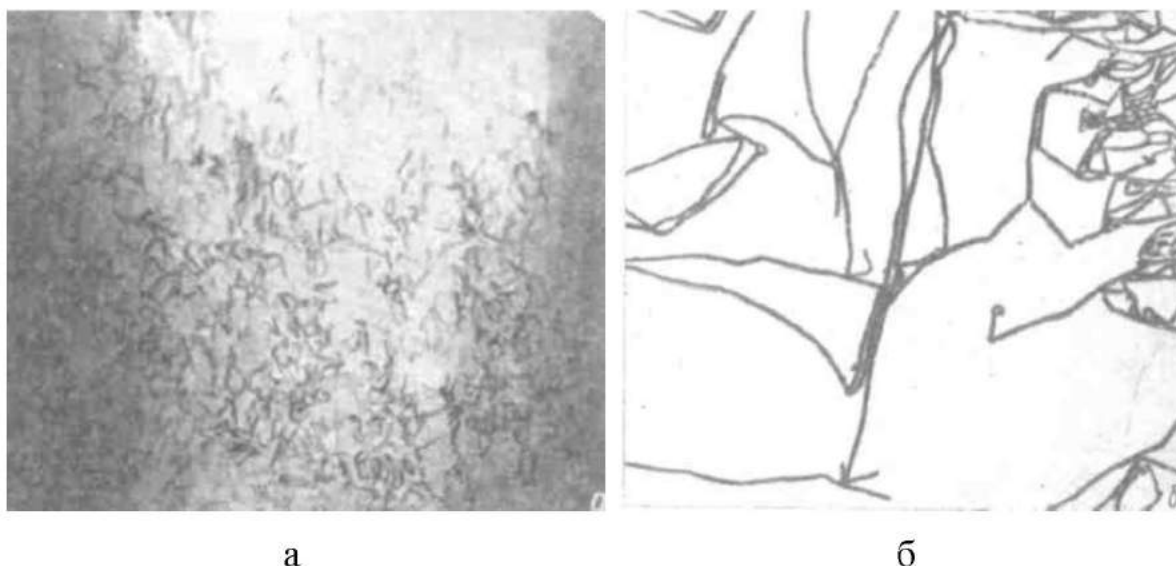


Рисунок 40 - Нитевидная коррозия: а — консервная жёсть, покрытая лаком. $\times 1$; б — коррозия стали под прозрачным лаком $\times 10$ (Ван Лоо, Лейдерман Брун)

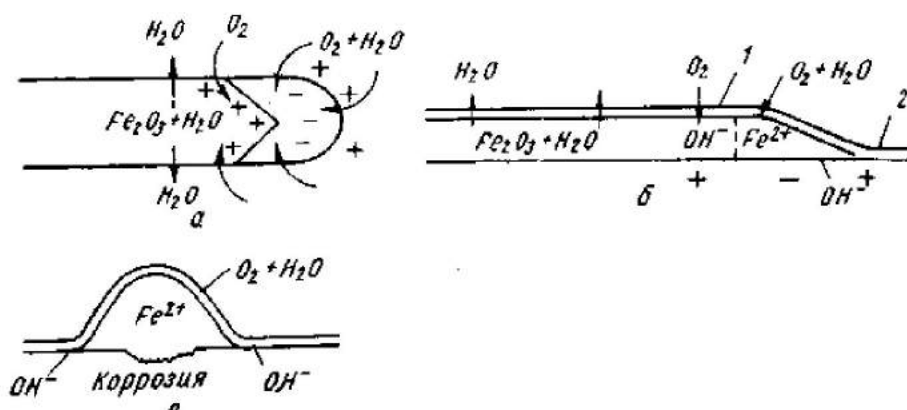


Рисунок 41 - Схематическое изображение нити, образующейся при коррозии; показано возникновение элемента дифференциальной аэрации, вызывающего разрушение:

а — вид сверху; б — вид сбоку; в — разрез через головку; 1 — головка; 2 — органическое покрытие

На рисунке 41 в разных проекциях показана образующаяся при коррозии нить. Головная часть ее состоит, как показали анализы, из относительно концентрированного раствора солей двухвалентного железа. Поэтому именно на этом участке нити абсорбируется вода из атмосферы. Кислород также диф-

фундирует сквозь пленку, достигая более высоких концентраций (по отношению к поверхности металла) на границе раздела между головной и основной частью нити и по периметру головной части. В центре головной части концентрация ниже. Это приводит к возникновению элементов дифференциальной аэрации, у которых катодами являются все участки соприкосновения пленки с металлом, а также конец передней утолщенной части нити, так называемой ее головки. Анодные участки концентрируются в центре и передней части головки и там образуется Fe^{2+} . (* Накопление щелочи по периферии можно показать, поместив большую каплю разбавленного (1-5%) раствора NaCl (лучше деаэрированного), содержащего несколько капель фенолфталеина и около 0,1 % $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, на шлифованную поверхность железа. В течение нескольких минут периферийные участки окрасятся в розовый, а центральные — в голубой цвет.)

Образующиеся ионы OH^- , по-видимому, играют важную роль в подрывании пленки, способность щелочей разрушать связь между краской и металлом хорошо известна. Помимо этого, ионы OH^- диффундируют к центру головной части нити, где взаимодействуют с Fe^{2+} , образуя $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который затем окисляется кислородом до $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Дальнейшие процессы, протекающие под пленкой в головке нити, идут таким образом, что основная часть нити остается катодом, а поверхность металла в «головке» — анодом.

Фосфатирование поверхности и нанесение грунтовочных слоев красок на хроматной основе уменьшают нитевидную коррозию, однако полностью не исключают ее возникновения. До сих пор не найдено достаточно эффективных методов борьбы с этим явлением.

4.13.7 Облицовка пластмассами

Наложением толстых листов из пластмасс или резины на стальную поверхность можно достигнуть защиты от коррозии в кислотах, щелочах и других агрессивных жидкостях и газах. К используемым для этой цели материа-

лам относятся, например, резина, неопрен и «Саран» (1,1 дихлорэтилен). При толщине листа 3 мм или более обеспечивается относительно надежный диффузионный барьер и достигается защита основного металла от коррозии в течение длительного времени. Высокая стоимость таких покрытий ограничивает их применение высокоагрессивными средами, часто встречающимися в химической промышленности.

При защите подземных металлических сооружений применяют обмотку винипластом или полиэтиленом в виде липкой изоляционной ленты. На практике такие ленты широко применяются для покрытия соприкасающихся с землей труб и вспомогательного оборудования. Один из наиболее стойких пластиков в широком диапазоне химических сред — тетрафторэтилен (тефлон). Этот материал не разрушается под воздействием царской водки и кипящих концентрированных кислот, включая HF, H₂SO₄ и HNO₃. Он стоек также в кипящих концентрированных щелочах, газообразном Cl₂ и во всех органических растворителях до температур порядка 250 °С. Он вступает во взаимодействие только с элементарным фтором и расплавленным натрием. В HF и фторированных углеводородах при температурах выше 200 °С начинается медленное разрушение этого пластика с образованием смеси газов высокой токсичности. Токсичные газы могут также выделяться при нагреве в процессе механической обработки.

Прочность тефлона, как всякого пластика, невелика; он легко подвергается пластической деформации под нагрузкой. Его чрезвычайная инертность затрудняет его нанесение на любую поверхность. Этот материал в основном применяется для футеровок, изготовления прокладок и мембранных клапанов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Лакокрасочные материалы. Антикоррозионные герметики.*
- 2. Требования к антикоррозионным краскам.*
- 3. Подготовка поверхности и нанесение лакокрасочных покрытий.*
- 4. Облицовка пластмассами.*

Рекомендуемая литература

1. Бугай Д.Е. Коррозионностойкие стали и сплавы: Учеб. пособие. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003. – 72 с.
2. Шлямнев А.П. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы: Справ. изд. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 232 с.
3. Кравцов В.В., Киселева Т.В., Малинин А.В. Коррозионная стойкость конструкционных материалов в рабочих средах предприятий нефтегазовой отрасли. – Уфа: ООО «Монография», 2007. – 276 с.
4. Бабаков А.А., Приданцев М.В. Коррозионностойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
5. Томашов Н.Д., Чернова Г.Н. Коррозия и коррозионностойкие материалы. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.
6. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник. - М.: Металлургия, 1980. – 208 с.
7. Фетисов, Г.П. Материаловедение и технология металлов: Учебник / Г.П. Фетисов, Ф.А. Гарифуллин. – 3-е изд., испр. – М.: Издательство Оникс, 2009. – 624 с.: ил.

Приложение 1

Таблица П.1. - Сравнительная таблица составов различных коррозионностойких сталей и сплавов согласно стандартам стран-изготовителей

№	РФ ГОСТ 5632-72 ТУ	Германия		США AISI/SAE	Англия EN/BS	Франция A.F.N.O.R	Швеция SIS	Япония JIS	ИСО
		марка	номер/DIN						
1.	20X13	X20Cr13	1.4021/17440	420	56C (EN)	Z20C13	2303	марка	марка
2.	30X13	X30Cr13	1.4028/17440			Z30C13	2304	SEC4	
3.	40X13	X38Cr13	1.4031/17440		56M (EN)	Z40C14		SEH2	
4.	65X13	X65Cr13	1.4037/17440				13C26		ИСО7153/1-88 ГОСТ Р
5.	50X14МФ	X45CrMoV15	1.416/17440						50328.1-92
6.	95X18			440B					ИСО 7153/1-88
7.	90X18МФ	X90CrMoV18	1.4112/SEW-400						
8.	08X18Т1			430Ti					
9.	01X18М2Т-ВИ	X1CrMoTi182	1.4521/17440						

10.	12X18H9T	X10CrNiTi189	1.4541/17440							
11.	08X18H10T	X6CrNiTi1810	1.4541/17440	321	58C (EN)	Z10CNT18-10	2334			
12.	12X18H9	X12CrNi188	1.4310/17440	301	58C (EN)	Z10CNTi1810	2334			
13.	08X18H10	X5CrNi1810	1.4301/17440	304	58A (EN)	Z12CN18-10	2330/31	SEC7		
14.	08X18H12Б	X10CrNiNb189	1.4550/17440	347	58E (EN)	Z6N1810		SEC8		
15.	03X18H11	X2CrNi189	1.4306/17440	304L						
16.	03X24H6AM3									
17.	08X17H13M2T	X10CrNiMoTi1810	1.4571/17440	316Ti			SAF2205			
18.	08X17H15M3T			317						
19.	03X17H14M3	X2CrNiMo1812	1.4435/17440	316L						
20.	03X18H16M3	X2CrNiMo18153	1.4441/17443							
21.	03X21H25M5ДБ	X1NiCrMoCuN25205	1.4539/17440	N08904					Д1505832/1-87	
22.	02X25H22AM2-ПТ	X1CrNiMo25252	1.4465/17440	N08310		Z1NCUDU2520				
23.	06XH28MДТ	X3NiCrCuMoTi2723	1.4503/17440			Z1NCDD2522Az	2RE69			
24.	XH30MДБ	X1NiCrMoCuN312	1.4563/17440	N08028						

		74										
25.	ХН40МДБ-ВИ	Nicrofer 4823hMo						ZINCDU312 7	Sanicro- 28			
26.	Н65М-ВИ	Nimofer 6928				Хастеллой В-2 № 10665	Incoloy 825					
27.	ХН65МВУ	Nicrofer 5716hMoW				Хастеллой С-276		NiMo28 2.4617				
28.	ХН63МБ	Nicrofer 5923hMo				Хастеллой С-22						

Примечание. 1. Nicrofer, Nimofer – торговая марка фирмы «Крупп VDM» (Германия).

2. Hastelloy – торговая марка фирмы «Cabot Corporation» (США).

3. Sanicro – торговая марка фирмы «Sandvik» (Швеция).

Учебное издание

Д.Е. Бугай, О.Р. Латыпов, С.Е. Черепашкин

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор Н.В. Исхакова

Подписано в печать 13.12.2012. Бумага офсетная.

Формат 60х84 $\frac{1}{16}$. Гарнитура «Таймс».

Усл. печ. Л. 9,95. Уч.-изд. Л. 9,04

Тираж 200 экз. Заказ 57.

Издательство «Нефтегазовое дело»
450062, г. Уфа, ул. Пр. Октября, 144/3
т./факс: (347) 284-39-49, 274-11-08
e-mail: orient4@rambler.ru